

**Untersuchungen zur Ausweitung der
Wirksamkeit eines Nachverbrenungskatalysators**

Ginter Donga

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553803_0047

Untersuchungen zur Ausweitung der Wirksamkeit
eines Nachverbrennungskatalysators

Dissertation
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von

GINTER DONGA

aus

Moosburg an der Isar

1972



1. Berichterstatter: Prof. Dr. Dres. h. c. G.-M. Schwab

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Sizmann

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Januar 1973

Meiner Tochter Daniela gewidmet.

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. Dres. h. c. Georg-Maria Schwab

danke ich sehr herzlich für den ehrenvollen Auftrag zur Bearbeitung des Themas, sein großes Interesse am Fortgang der Arbeiten und seine stete Bereitschaft zu förderlichen Diskussionen.

In besonderem Maße gilt mein Dank dem Ministerium für Wirtschaft, Mittelstand und Verkehr des Landes Nordrhein-Westfalen sowie dem Bayerischen Wirtschaftsministerium für die Bereitstellung der erforderlichen Mittel zur Durchführung der vorliegenden Untersuchungen.

Außerdem fühle ich mich verpflichtet, an dieser Stelle die großzügige und vielfältige Unterstützung meiner Arbeiten durch die Süd-Chemie A. G., München, hervorzuheben und dafür insbesondere Herrn Direktor Dr. C. E. Hofstadt meinen Dank auszusprechen.

I n h a l t

	Seite
A. Einleitung	1
1. Die Luftverunreinigung als Problem des Umweltschutzes	1
2. Die Abgase des Verbrennungsmotors	4
3. Analyse der Abgase	10
4. Motortests und Abgasnormen	12
5. Maßnahmen zur Entgiftung der Motorabgase	18
B. Problemstellung	24
C. Experimentelle Durchführung und Auswertung der Dotierungsversuche	26
I. Die Messung der Verbrennungsaktivität von Oxidationskatalysatoren	26
1. Ausgangspunkt der Aktivitätsmessung	26
2. Die Auswirkungen der Reaktionswärme	27
3. Die Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Umsatz und Temperatur	34
4. Die vergleichende Charakterisierung von Oxidationskatalysatoren	34
II. Die Pulsmethode	37
1. Entwicklung der Pulsmethode aus der Be- trachtung der instationären Phase des Profilaufbaus	37

	Seite
2. Versuchsanparatur	41
3. Durchführung einer Aktivitätsbestimmung	46
4. Probemessungen	47
III. Herstellung der Katalysatoren und Bestimmung ihrer Aktivität	50
1. Das Trägermaterial	50
2. Die einzelnen Katalysatoren	51
3. Die Messung der Aktivität	59
IV. Die reaktionskinetische Betrachtung und Auswertung der Messungen	62
1. Der Reaktionsablauf	62
2. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz im dynamischen System	64
3. Untersuchung der Reaktionsordnung	69
4. Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter	73
V. Diskussion der Ergebnisse	78
D. Zusammenfassung	83
Literaturverzeichnis	85

A. E i n l e i t u n g

1. Die Luftverunreinigung als Problem des Umweltschutzes

Durch Jahrhunderte bis weit in das Industriezeitalter wurden Wasser und Luft als unerschöpfliche Vorräte angesehen. Verantwortungsbe-
wußte Wissenschaftler, die frühzeitig vor den Gefahren einer hem-
mungslosen Belastung des menschlichen Lebensraums warnten, sahen
sich als weltfremd und fortschrittsfeindlich abqualifiziert. Mit
unverständlichem Gleichmut beobachtete die Öffentlichkeit der Indu-
strienationen das Sterben ihrer Flüsse und Seen, duldete die immer
rascher fortschreitende Zerstörung der natürlichen Umgebung und fand
sich mit belästigenden und schädigenden Auswirkungen von Schmutz und
Lärm ab. Erst die explosionsartige Ausdehnung industrieller Betäti-
gung sowie die Begleiterscheinungen des wachsenden Konsums in den
letzten Jahren konfrontierten die Mehrheit der Bevölkerung derart
mit der lebensfeindlichen Entwicklung ihrer Umgebung, daß ein Igno-
rieren nicht mehr möglich war. Die Publikationsorgane erkannten die
Aufnahmebereitschaft für dieses Thema und fast über Nacht war das
Schlagwort Umweltschutz geboren.

Inzwischen hat die öffentliche Meinung den wirksamen Schutz des
menschlichen Lebensraums als ein Problem von existentieller Bedeu-
tung erkannt. Vorläufiger Höhepunkt weltweiter Bemühungen ist die
Konferenz der Vereinten Nationen, die nach zweieinhalbjähriger Vor-
bereitung unter dem bezeichnenden Leitwort „ Nur eine Erde " im
Juni 1972 in Stockholm stattfand.

Weltweites Aufsehen erregten schon vor Jahren Berichte über die katastrophalen Folgen des Zusammenwirkens geographischer und klimatischer Besonderheiten mit den auch anderen Orts gegebenen Abgasen von Industrie und Verkehr in Los Angeles. Daher ist es nicht verwunderlich, daß erste Impulse für gesetzliche Maßnahmen von Kalifornien ausgingen. Noch heute ist dort die Tendenz zur Verschärfung der Immissionsnormen am ausgeprägtesten.

Das erste nationale Luftüberwachungssystem der Vereinigten Staaten von Amerika wurde im Jahre 1953 eingerichtet. Man begann mit Überwachungsstationen in 17 Städten. 1970 überspannte dann ein Netz von über 7 000 Beobachtungsstationen mit mehr als 14 000 Analysengeräten das gesamte Gebiet der USA. Die Überwachungssysteme der National Air Pollution Control Administration (NAPCA) sowie bundesstaatliche und lokale Initiative führten zur laufenden Beobachtung der folgenden Luftverunreinigungen (1) :

Elemente : Antimon, Arsen, Barium, Beryllium, Blei, Bor,
 Cadmium, Chrom, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan,
 Molybdän, Nickel, Quecksilber, Selen, Titan,
 Vanadium, Wismut, Zink, Zinn.

Radikale : Ammonium, Fluorid, Nitrat, Sulfat.

Gase : Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Methan, Stickstoff-
 monoxid, Stickstoffdioxid, Schwefeldioxid, Schwe-
 felwasserstoff, Ammoniak, Aldehyde, reaktionsfähi-
 ge Kohlenwasserstoffe, Oxidantien.

Sonstige : Allergiestoffe, Asbest, Beta-Strahler, benzollösliche organische Komponenten, Benzpyren, Pestizide, Staub (gegliedert nach Herkunft und Korndurchmesser).

Die Quellen der Luftverunreinigungen lassen sich grob in die Gruppen Verkehr, Industrie, Energieerzeugung und Abfallbeseitigung aufgliedern. Ihr Beitrag zu den wichtigsten Schadstoffkomponenten ist für die Vereinigten Staaten in der Tabelle 1 zusammengefaßt (2).

Tabelle 1 : U.S.A., 1970 (in 10^6 t/Jahr)

Quellen	CO	SO _x	CH	NO _x	Staub	andere	gesamt	%
Verkehr	66	1	12	6	1	1	87	58,8
Industrie	2	9	4	2	6	2	25	16,9
Kraftwerke	1	12	1	3	3	1	21	14,2
Heizung	2	3	1	1	1	1	9	6,1
Abfallverbrennung	1	1	1	1	1	1	6	4,0
gesamt	72	26	19	13	12	6	148	100,0

Mit dem Ausmaß der Luftverunreinigung in der Bundesrepublik Deutschland beschäftigte sich die Projektgruppe "Umweltfreundliche Technik (Verfahren und Produkte)" des Bundesministeriums für Bildung und Wissenschaft. Ihr Bericht gibt für die Jahre 1969 und 1970 die in Tabelle 2 zusammengestellten Werte an (3).

In den Vereinigten Staaten ist der Verkehr mit mehr als 50 Prozent, in Deutschland etwa zur Hälfte an der Gesamtmission beteiligt. Während Schwefeloxide und Staub überwiegend aus Industrie und Energieerzeugung stammen (und in der B.R.D. einen sehr hohen Beitrag

zur Gesamtmission liefern), entsteht schon nahezu die Hälfte aller Stickoxide in den Antriebsaggregaten der Verkehrsmittel. Zum Ausstoß von Kohlenwasserstoffen und von Kohlenmonoxid stellt der Verkehr den weitaus gewichtigsten Beitrag.

Tabelle 2 : B.R.D., 1969/70 (in 10^6 t/Jahr)

Quellen	CO	SO _x	CH	NO _x	Staub	andere	gesamt	%
Verkehr	3,70	0,08	0,58	0,90	0,06	-	5,32	48,4
Industrie	0,38	0,31	0,10	0,025	0,26	-	1,075	9,8
Energie	0,60	3,00	0,13	0,60	0,27	-	4,60	41,8
gesamt	4,68	3,39	0,81	1,525	0,59	< 0,003	10,998	100,0

2. Die Abgase des Verbrennungsmotors

Im Mittelpunkt der Diskussionen um die umweltfeindlichen Auswirkungen des Verkehrs stehen neben den Folgen des Lärms für den Menschen die Vergiftung der Atemluft und die Veränderung der Atmosphäre durch die Abgase der Kraftfahrzeuge. Die Antriebsenergie des Ottomotors entsteht durch innere Verbrennung von Benzin. Der Dieselmotor verarbeitet leichtes Öl. Zu diesen am stärksten verbreiteten Kolbenmotoren ist in den letzten Jahren der Wankelmotor hinzugekommen. Er gehört ebenfalls zu den Benzinmotoren mit innerer Verbrennung, besitzt jedoch im Gegensatz zum Ottomotor einen rotierenden Kolben. Die Verbreitung des Wankelmotors fällt heute zahlenmäßig noch nicht ins Gewicht. Verschiedene Anzeichen sprechen jedoch für gute Zukunftsaussichten. (Darauf soll an anderer Stelle etwas näher eingegangen werden.)

In der Zeitspanne zwischen der Kompression des Kraftstoff-Luft-Gemisches und dem Ausstoß der Abgase finden neben der vollständigen Verbrennung der Kohlenwasserstoffe zu Wasser und Kohlendioxid eine ganze Reihe chemischer Reaktionen statt. Das Abgas bietet ein entsprechend buntes Bild (4 , 5). Überwiegend bestehen die Auspuffgase der Kraftfahrzeuge aus unschädlichem Stickstoff, Kohlendioxid und Wasser. Entscheidend für die Beurteilung ist der zusätzliche Gehalt an folgenden Schadstoffkomponenten:

K o h l e n m o n o x i d . Es ist das Ergebnis unvollständiger Verbrennung. Sein Anteil liegt für den Ottomotor durchschnittlich zwischen 1 und 12 Vol-%, für den Dieselmotor zwischen 100 und 1 000 ppm. Die Giftwirkung beruht auf der starken Bindung des CO an das Hämoglobin des Blutes. CO-Hämoglobin ist nicht in der Lage, Sauerstoff zu transportieren. Eine Vergiftung äußert sich je nach Grad durch Atemnot, Kopfschmerz, Schwindel und Bewußtlosigkeit. Sind schließlich mehr als 60 % des Hämoglobin durch Kohlenmonoxid blockiert, tritt Tod durch innere Erstickung ein. Diese Grenze wird bereits durch mehrstündige Einwirkung von 900 ppm in der Atemluft erreicht. Auf verkehrsreichen Straßen und Plätzen der Großstädte ist heute der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) von 100 ppm zeitweise schon um ein Vielfaches überschritten.

K o h l e n w a s s e r s t o f f e . Ein bestimmter Prozentsatz des Treibstoffs verbrennt im Zylinder nicht oder nur zum Teil. Der Restgehalt im Abgas liegt für Ottomotoren zwischen 100 und 2 000 ppm, für Dieselmotoren zwischen 100 und 400 ppm. Im Betriebszustand der Verzögerung ist Steigerung um den Faktor zehn möglich. Kohlenwasserstoffe sind nicht unmittelbar giftig, sie wirken eher belästigend. Die Vielfalt der im Abgas eines Ottomotors auftretenden Kohlenwas-

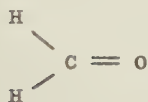
serstoffverbindungen zeigt die Tabelle 3, in der das Ergebnis der gaschromatographischen Analyse eines bei -180°C gewonnenen Ausfrierproduktes zusammengestellt ist (5). Dabei geben die Zahlenwerte den ungefähren prozentualen Anteil an den ausgefrorenen Kohlenwasserstoffen wieder. Wie man sieht, sind die Olefine sehr stark vertreten.

Tabelle 3

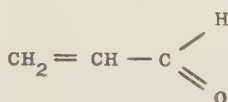
Äthan	7,77	Propadien	1,69
Äthylen	3,26	n-Butan	2,12
Acetylen	3,95	Iso-Butylen	3,61
Propan	5,32	Butylen-1	3,61
Propylen	14,29	Butylen-2-trans	0,69
Isobutan	0,69	Butylen-3-cis	1,45
n-Pentan	3,68	Isopentan	3,51
Penten-1	0,53	n-Heptan	4,18
2-Methylbutylen-1	0,16	Isooctan	4,18
Penten-2-trans	0,43	Benzol	6,11
Penten-2-cis		unbekannt	2,72
2-Methylpentan	2,48	unbekannt	2,72
3-Methylpentan	1,97	n-Octan	1,81
2,4-Dimethylpentan	0,29	Äthylbenzol	2,32
Cyclopentan		Toluol	
Methylcyclopentan	1,56	n-Xylol	6,51
Hexan	3,26	unbekannt	0,98
Hexen	0,12	n-Nonan	0,65
2-Methylhexan	1,12	p-Xylol	
Cyclohexan	1,69	o-Xylol	2,04

O x i d i e r t e K o h l e n w a s s e r s t o f f e . Ein Teil der Restkohlenwasserstoffe enthält gebundenen Sauerstoff. Die oxidierten Kohlenwasserstoffe entstehen entweder durch unvollständige Verbrennung oder bilden sich durch Nachoxidation an der Luft. Ihr Anteil am Abgas des Ottomotors beträgt 100 - 1 000 ppm, der Diesel-

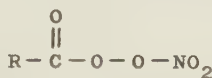
motor liegt etwa um eine Zehnerpotenz günstiger. Oxidierte Kohlenwasserstoffe wie zum Beispiel Aldehyde wirken durch ihren Geruch belästigend, vor allem aber stellen sie Reizstoffe für die Augen und Atemwege dar. Typische Vertreter sind Formaldehyd, Acrolein und Peroxyacetylnitrat ("PAN"):



Formaldehyd



Acrolein



PAN

P o l y c y c l i s c h e , k o n d e n s i e r t e A r o m a t e n . Sie entstehen durch thermische Cyclisierung. Ihr Anteil am Abgas ist zwar sehr gering, trotzdem gehören sie zu den bedenklichsten Schadstoffkomponenten, da man einigen ihrer Vertreter krebserregende Wirkung nachsagt. Unbestritten ist zum Beispiel die cancerogene Wirkung von 3,4-Benzpyren.

R u ß . Auch er ist das Ergebnis einer unvollständigen Verbrennung. Während im Abgas von Ottomotoren nur Spuren zu beobachten sind, kann die Rußentwicklung von Dieselmotoren je nach Motoreinstellung und Belastung recht augenfällig sein. Neben der belästigenden Wirkung ist bekannt, daß sich 3,4-Benzpyren im Ruß der Abgase anreichert. Daher kann Krebsgefährdung nicht ausgeschlossen werden.

S t i c k o x i d e . Autoabgas enthält die Oxide N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 und N_2O_4 des Stickstoffs. Während der explosionsartigen Verbrennung des komprimierten Kraftstoff-Luftgemisches treten Temperaturen auf, die für die direkte Bildung von Stickstoffoxid aus den Elementen ausreichen. Mit dem Sauerstoff der Luft erfolgt die

weitere Oxidation zu Stickstoffdioxid. Stickoxide (man versteht darunter in der Regel die Summe aus NO und NO_2 bzw. N_2O_4) können mit nahezu 3 000 ppm im Abgas vertreten sein. Sie wirken durch Angriff auf die Schleimhäute ausgesprochen giftig. Halbstündiges Einatmen von Luft mit 700 ppm kann zu einem Lungenoedem mit Todesfolge führen. Mit 25 ppm für Stickoxide und nur 5 ppm für reines NO_2 liegen die MAK-Werte entsprechend niedrig.

Eine tragende Rolle spielen die Stickoxide bei der "Smog"-Bildung durch Katalyse der Photooxidation von Kohlenwasserstoffen (6). Hierbei ist der erste Schritt die Spaltung des Stickstoffdioxids unter Lichteinwirkung in Stickstoffmonoxid und atomaren Sauerstoff. Dieser lagert sich zum Teil an Sauerstoffmoleküle unter Bildung von Ozon an. Durch Reaktion von atomarem Sauerstoff bzw. Ozon mit Kohlenwasserstoffen, insbesondere mit Olefinen, entstehen über verschiedene Radikale Aldehyde, Ketone, Ketene, Peroxide und Epoxide. Die rasche Rückbildung von NO_2 und Ozon in Gegenwart von NO und den Zwischenprodukten der Kohlenwasserstoffoxidation sorgt dafür, daß sich die Photooxidation nach Art einer Kettenreaktion aufschauelt, der Gehalt der Atmosphäre an oxidierten Kohlenwasserstoffen steigt laufend. Beobachtungen des Tagesgangs der Konzentration von NO_2 , Ozon und atomarem Sauerstoff über Los Angeles zeigen übereinstimmendes systematisches Verhalten und unterstreichen damit die gegenseitige Abhängigkeit.

S c h w e f e l o x i d e . Sie entstehen durch Oxidation der im Kraftstoff und Motoröl enthaltenen Schwefelverbindungen. Sie sind giftig und wirken zumindest als Reizstoffe. Ihr Gehalt in Motorabgasen ist relativ gering, sie seien nur aus Gründen der Vollständigkeit aufgeführt. Den überwiegenden Beitrag zur Gesamtmission

von Schwefeloxiden liefert die Industrie und Energieerzeugung (Heizkraftwerke, Fernheizungen, Hausbrand).

B l e i v e r b i n d u n g e n . Das wachsende (und sicherlich auch durch die Werbung manipulierte) Interesse der Autokäufer an höherer Leistung, die Hubraumbesteuerung und der Ehrgeiz von Motorkonstrukteuren führten zur Entwicklung von Triebwerken mit immer größerer Leistung, wobei gleichzeitig mit Hubraum gegeizt wurde. Durch das wachsende Verdichtungsverhältnis stiegen die Ansprüche an die Qualität des Kraftstoffs. Um dem heutigen Oktanzahlbedarf zu genügen, ist ein Zusatz von sogenannten Antiklopfmitteln notwendig. Als wirtschaftlich haben sich ca. 0,5 Gramm Blei je Liter Benzin in Form von Bleitetraäthyl (TEL) oder Bleitetramethyl (TML) erwiesen. Da sich das bei der Verbrennung entstehende Bleioxid wegen seines hohen Schmelz- und Siedepunkts im Zylinder anreichern würde, setzt man zusätzlich Brom- und Chlorverbindungen als Verflüchtiger ein. Auf diese Weise wird erreicht, daß ca. 70 - 80 % des Bleis den Brennraum sofort verlassen. Später lösen sich dann von Zeit zu Zeit die wachsenden Bleirückstände, so daß letztlich nicht viel weniger als 100 % des Bleis emittiert werden (7).

Man hat eine starke Anreicherung von Blei auf Pflanzen gefunden, die neben verkehrsreichen Straßen wachsen. Man hat bereits dieses Blei in der Milch von Kühen wiedergefunden, die sich ihre Nahrung in der Nähe von Hauptverkehrsstraßen suchen. Man hat sogar ein weltweites Ansteigen des Bleigehalts der Erdatmosphäre durch Analyse verschieden alter Eisschichten Grönlands festgestellt. Diese Erscheinungen sind um so bedenklicher, als Blei und seine Verbindungen zu den bekanntesten Giften gehören.

3. Analyse der Abgase

Um einen Einblick in das Betriebsverhalten des Motors oder die Wirkungsweise vor- und nachgeschalteter Einrichtungen zur Beeinflussung der Abgaszusammensetzung zu gewinnen, ist es notwendig, die im Vordergrund stehenden Schadstoffkomponenten Kohlenmonoxid, Kohlenwasserstoffe und Stickoxide kontinuierlich quantitativ zu verfolgen. Zur Abrundung des Gesamtbildes hat sich die zusätzliche kontinuierliche Messung von Kohlendioxid und Sauerstoff als nützlich erwiesen.

Sehr gute Erfolge verzeichnete man mit Geräten, die nach dem Prinzip der Ultrarotspektrometrie ohne spektrale Zerlegung arbeiten, den sogenannten "Uras"-IR-Gasanalysatoren (8). Ohne Einschränkung kann die Anwendung dieser Geräte für die Kohlenmonoxid- und Kohlendioxidbestimmung bejaht werden. Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Analyse der Kohlenwasserstoffe. Wie schon erläutert, präsentieren sie sich als Gemisch zahlreicher Paraffine, Olefine, Aromaten sowie deren Sauerstoff- und Stickstoffverbindungen. Zunächst bot sich die Aufschlüsselung dieser Vielfalt durch gaschromatographische Methoden an. Wegen der Verschiedenartigkeit der Komponenten bedarf es dazu in der Regel mehrerer Säulenfüllungen, die Analysen sind zeitaufwendig, kontinuierliche Beobachtung scheidet aus. Der erste Schritt zu einer befriedigenden Lösung war der Einsatz von n-Hexan-sensibilisierten IR-Analysatoren. H. LUTHER und Mitarbeiter (9) haben diese Methode kritisch durchleuchtet. Das Ergebnis: Einigermaßen befriedigende Proportionalität zwischen Konzentration und Anzeige des n-Hexan-Uras nur für Paraffine, dagegen verhältnismäßig geringe Ansprechempfindlichkeit für Olefine, Aromaten und oxi-

dierte Kohlenwasserstoffe. Damit erscheint die Verwendung von Uras-Geräten für die Kohlenwasserstoff-Summenanalyse fragwürdig, da sie bevorzugt die relativ harmlosen Paraffine wiedergeben und die wesentlich unangenehmeren oxidierten Kohlenwasserstoffe mehr oder weniger übergehen.

Sehr viel ausgewogenere Ergebnisse erzielt man mit dem Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Der FID ist ein in der Gaschromatographie viel verwendeter Detektor. Werden die Kohlenwasserstoffe nicht in einer Kolonne getrennt, so stellt die Anzeige des FID eine Summenanalyse dar. Zwar ist die Anzeige dieses Detektors ebenfalls bis zu einem gewissen Grade von der Bindungsart der C-Atome abhängig, jedoch in weit geringerem Maße als die Empfindlichkeit des Uras. Dazu kommt, daß der FID noch auf sehr geringe Kohlenwasserstoffkonzentrationen anspricht.

Die NO-Messung erfolgte bisher ebenfalls mit IR-Analysatoren. Man hatte dabei durch geeignete Maßnahmen die hohe Wasserdampfquerempfindlichkeit auszuschalten. In der letzten Zeit setzt sich immer stärker ein Meßverfahren durch, das als Basis die Chemilumineszenz angeregter NO_2 -Moleküle nach der Reaktion des NO mit Ozon hat. Die Anzeige erfolgt über Photomultiplier mit vorgeschaltetem optischem Filter absolut linear im Bereich von 0,1 - 1 000 ppm (10).

Stickstoffdioxid läßt sich ohne Schwierigkeiten photometrisch bestimmen. Die dazu geeigneten Wellenlängen liegen im nahen UV. Von der Querempfindlichkeit gegenüber anderen Abgaskomponenten kann abgesehen werden. Die Nachweisgrenze dieser Methode dürfte jedoch für die Zukunft nicht ausreichen.

Für die kontinuierliche Messung der Sauerstoffkonzentration stehen Geräte zur Verfügung, die den Paramagnetismus von O_2 zur Erzielung eines konzentrationsabhängigen Effektes verwenden. Sie sind unter der Bezeichnung "Magnos" bekannt. Der kleinste Meßbereich dieser Geräte liegt bei 1 Vol-% O_2 (Vollausschlag). Konzentrationen im ppm-Bereich werden von Gasspurenanalysatoren erfaßt, die auf elektrochemischen Erscheinungen in geeigneten Absorptionslösungen beruhen.

Abschließend soll noch eine interessante Variante der Ultrarot-Absorptionsanalyse erwähnt werden (11). Die Besonderheit liegt in der Verwendung eines Lasers als Quelle der UR-Strahlung. Laser-Lichtquellen emittieren bei sehr hoher Leuchtdichte in einem extrem schmalen Frequenzintervall. Abstimmung ist nur in einem gewissen Bereich möglich. Dieser Bereich läßt sich stark erweitern, wenn man die Strahlung des "spin-flip"-Raman-Streuprozesses betrachtet. Dabei dienen die Leitungselektronen eines Halbleiters (z.B. Indiumantimonid) als Streuzentren. Durch Variation eines angelegten Magnetfeldes läßt sich die Frequenz der gestreuten, monochromatischen Photonen gezielt abstimmen. Versuche zum Einsatz solcher Lichtquellen für UR-Gasanalysen verliefen positiv. Die Entwicklung handlicher und robuster Geräte steht noch aus.

4. Motortests und Abgasnormen

Abgasmenge und -zusammensetzung eines Motors hängen bei sonst identischen Verhältnissen entscheidend vom jeweiligen Betriebszustand (Leerlauf, Beschleunigung, Verzögerung, gleichförmige Geschwindigkeit) ab. Zur Beurteilung der Schadstoffemission werden die verschiedenen Betriebszustände einer Stadtfahrt auf einem Rollenprüfstand

simuliert, nach einem gewissen Programm durchlaufen und dabei die Abgaskomponenten gemessen.

Die Entwicklung in den Vereinigten Staaten

Das "Department of Public Health, Education and Welfare" gibt für die Jahre 1963 bis 1965 folgende Höchstzahlen an "Smog"-Tagen in Städten verschiedener Bundesstaaten an (12):

Los Angeles	102 Tage	Washington	5 Tage
Denver	14 Tage	New Orleans	4 Tage
Philadelphia	9 Tage	San Francisco	2 Tage
St. Louis	8 Tage	Chicago	2 Tage

Wegen der besonders ungünstigen Situation in Los Angeles ist es verständlich, daß erste gesetzliche Maßnahmen zur Reduzierung der Schadstoffemission gerade in Kalifornien ergriffen wurden, und zwar schon im Jahre 1961. Voraus gingen ausführliche Untersuchungen über die Verteilung der verschiedenen Betriebszustände im städtischen Verkehr. Nach Auswertung der Unterlagen entstand der sogenannte Kalifornientest. Dabei handelt es sich um die siebenmalige Wiederholung eines Testzyklus von 137 Sekunden mit der Folge Leerlauf (20 s), 0 - 48 km/h (14 s), 48 km/h (15 s), 48 - 24 km/h (11 s), 24 km/h (15 s), 24 - 80 km/h (29 s), 80 - 0 km/h (33 s). Der erste Testzyklus beginnt mit Kaltstart, die weiteren sechs schließen sich lückenlos aneinander. Während des gesamten Testverlaufs registrieren IR-Analysatoren das Kohlenmonoxid, das Kohlendioxid und die Kohlenwasserstoffe, letztere gemessen als n-Hexan. Die Auswertung erfolgt mit Bewertungsfaktoren für die verschiedenen Fahrstufen

sowie Korrekturfaktoren, zur Verkürzung des Zeitaufwands manchmal mit EDV-Anlagen im On-Line-Betrieb. Sie führt schließlich zur Angabe je einer Konzentration für CO und CH.

Am 1.1. 1968 wurden die ursprünglich nur in Kalifornien gültigen Abgasgesetze für alle Bundesstaaten übernommen. Die bis 1969 gültigen Normen sind in der Tabelle 4 wiedergegeben (13).

Tabelle 4

Motorhubraum	Vol-% CO	ppm CH
über 2294 cm ³	1,5	275
1639 - 2294 cm ³	2,0	350
819 - 1639 cm ³	2,3	410
0 - 819 cm ³	ohne Beschränkung	

Die mit Hubraumstaffelung erreichbare Differenzierung erschien im Laufe der Zeit unbefriedigend. Daher ging man 1970 dazu über, mit Hilfe der Konzentrationswerte und des Gesamtabgasvolumens, welches statistisch mit dem Fahrzeuggewicht (in der Regel als Äquivalentgewicht für die Prüfrollenbelastung angegeben) in Zusammenhang gebracht wurde, den Ausstoß in Gramm auf die Fahrstrecke zu beziehen. So gelangte man zu Einheitswerten für alle Personenwagen. Außerdem wurde die CH-Bestimmung nicht mehr mit UR-Analysatoren, sondern mit dem Flammenionisationsdetektor vorgenommen.

Seit 1972 erfolgt die Abgasprüfung nach dem sogenannten CVS-Test (constant volume sampler) - anfangs auch "C.F.R.-72" (Code Federal Register 1972) genannt (14). Er ist wesentlich differenzierter als der Kalifornientest und führt zu höheren Emissionswerten. Seine

Kenndaten sind in Tabelle 6 aufgeführt (15). Um eine zusätzliche Warmstartphase erweitert, kommt der CVS-Test ab 1975 in modifizierter Form zur Anwendung.

Die bisherige und zukünftige Entwicklung der Abgasnormen in Kalifornien und den USA kann der Tabelle 5 entnommen werden.

Tabelle 5 (Zahlenangaben in Gramm/Meile)

Komponente	1970		1971		1972		1973		1974		1975	1976
	1) Cal	1) Fed	Cal	Fed	2) Cal	2) Fed	2) Cal	2) Fed	2) Cal	2) Fed	3) USA	3) USA
CH	2,2	2,2	2,2	2,2	1,5	3,4	1,5	3,4	1,5	3,4	0,41	0,41
CO	23	23	23	23	23	39	23	39	23	39	3,4	3,4
NO _x	-	-	4,0	-	3,0	-	3,0	3,0	1,3	3,0	3,0	0,4
Partikel	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(0,1)	(0,03)
Verdunstungswert (g/Test)	6	-	6	6	2	2	2	2	2	2	2,0	0,6

- 1) Cal = California Standards 2) gemäß CVS-Test 1972
 Fed = Federal Standards 3) gemäß CVS-Test 1975

Es sei darauf hingewiesen, daß die nur scheinbare Milderung der Bundesvorschriften im Jahre 1972 gegenüber den Vorjahren eine Konsequenz der ab diesem Zeitpunkt verschärften Testmethoden ist.

Die Erfüllung der für die Jahre 1975 und 1976 angesetzten Abgasnormen bereitet sämtlichen Automobilherstellern größte Schwierigkeiten. Verfolgt man die Entwicklung der Diskussion zwischen Automobilindustrie und Environmental Protection Agency (EPA), liegt die Vermutung nahe, daß über diese Normen das letzte Wort noch

nicht gesprochen ist.

Die Entwicklung in Europa

Als erste staatliche Maßnahme zur Reduzierung der Schadstoffemission in Deutschland legte das Verkehrsministerium fest, daß ab 1. Juli 1969 für Neufahrzeuge im Leerlauf der Maximalwert von 4,5 % CO nicht überschritten werden darf. Schon in den Vorjahren wurden, ähnlich wie in Los Angeles, von H. LUTHER zahlreiche Untersuchungen über die typischen Fahrzustände im deutschen Großstadtverkehr angestellt. In Zusammenarbeit mit anderen europäischen Nationen entstand dann auf der Grundlage sämtlicher Untersuchungen der Europatest. Der Unterschied gegenüber dem Kalifornientest besteht vor allem in längeren Leerlauf- und Gleichfahrtphasen, häufigeren Beschleunigungen aus dem Stand sowie in der niedrigeren Höchstgeschwindigkeit. Außerdem wird nicht die Schadstoffkonzentration kontinuierlich gemessen, sondern das Abgas in großen Plastikbeuteln gesammelt, gemessen und nachträglich analysiert (13). Die Kenndaten des Europäischen Fahrzyklus können der Tabelle 6 entnommen werden.

Am 1. Oktober 1971 sind für die Mitgliedstaaten der EWG nach Fahrzeuggewicht gestaffelte Grenzwerte in Kraft getreten (16). Sie reichen für die Kohlenwasserstoffe von 8 g/Test (Fahrzeuggewicht 750 kg) bis 12,8 g/test (2 150 kg) und für Kohlenmonoxid von 100 g/Test (750 kg) bis 220 g/Test (2 150 kg). Deutsche Autohersteller haben zwischen diesen und den folgenden Abgasnormen die Wahl (12):

Typprüfung: 25 g CO je 100 g Kraftstoffverbrauch
1,5 g CH je 100 g Kraftstoffverbrauch

Nachprüfung der laufenden Fertigung:

35 g CO je 100 g Kraftstoffverbrauch
2,0 g CH je 100 g Kraftstoffverbrauch

Außerhalb der EWG hat diese Bestimmungen Schweden fast unverändert übernommen.

Tabelle 6

		Calif. Test	CVS 72	Europa	Japan
Zyklenzahl		7	1	4	1
Betriebszeit	gesamt (s)	959	1365	780	80,5
	gewertet (s)	551	1365	780	80,5
Fahrstrecke	(km)	9,483	12,068	4,052	0,355
Höchstgeschwindigkeit	(km/h)	80,45	90,58	50,00	40,00
Zahl der Betriebszustände pro Zyklus		7	68	15	4
Leerlauf					
	zeitlicher Anteil (%)	14,6	19,3	35,4	24,8
	gewichteter Anteil (%)	4,2			11,0
Gleichfahrt					
	zeitlicher Anteil (%)	21,9	42,5	29,2	37,3
	gewichteter Anteil (%)	16,8			52,0
Beschleunigung					
	zeitlicher Anteil (%)	31,4	21,9	18,5	14,3
	gewichteter Anteil (%)	69,9			35,0
Verzögerung					
	zeitlicher Anteil (%)	32,1	16,3	12,8	23,6
	gewichteter Anteil (%)	9,1			2,0
Schaltvorgang					
	zeitlicher Anteil (%)			4,1	

Japan, das wie Amerika und Europa in seinen Großstädten mit Problemen der Luftreinhaltung zu kämpfen hat, erließ ebenfalls Gesetze zur Begrenzung der Schadstoffemission von Kraftfahrzeugen. Grundlage der Messungen ist der sogenannte Japantest (12).

Einen Überblick über die wichtigsten Fahrzyklen vermittelt Tabelle 6 (15).

5. Maßnahmen zur Entgiftung der Motorabgase

Sämtliche Methoden, den Schadstoffausstoß eines Motors zu verringern, lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Entweder man verhindert die Bildung der giftigen Komponenten oder man beseitigt sie nachträglich. Im ersten Fall zielen die Maßnahmen auf die Vorgänge vor und im Brennraum, im zweiten Fall greifen sie nach der Verbrennung, also etwa ab den Auslaßventilen ein.

Reduzierung der Schadstoffbildung

Ursache für den Kohlenmonoxid- und Kohlenwasserstoffgehalt des Abgases ist die unvollständige Verbrennung des Kraftstoffs, diese wiederum verursacht durch Luftunterschuß, ungenügende Mischung von Kraftstoff und Luft oder durch Unterkühlung des Kraftstoff-Luft-Gemisches im Wandbereich des Brennraums. Der Zusammenhang zwischen der Luftzahl λ ($\lambda = 1$ bedeutet stöchiometrisches Kraftstoff-Luft-Verhältnis) und der Abgaszusammensetzung ist bekannt (12). Danach wäre ein Wert zwischen 1 - 1,1 richtig, denn CO ist in diesem Bereich fast verschwunden und die Kohlenwasserstoffe haben hier

ein Minimum (bei weiterer Abmagerung kommt es durch zunehmende Zündaussetzer zu raschem Anstieg der unverbrannten Kohlenwasserstoffe). Dagegen spricht jedoch entschieden, daß an dieser Stelle das ausgeprägte Maximum der Stickoxid-Bildung liegt, denn in der Nähe des stöchiometrischen Gemischs treten die höchsten Verbrennungstemperaturen auf. Man kann durch geeignete Vorrichtungen das Gemisch an den jeweiligen Betriebszustand (Leerlauf, Teillast, Vollast, Schiebebetrieb) anpassen.

Zur optimalen Gemischaufbereitung gehören neben einem guten Vergaser (Herstellung mit geringen Fertigungstoleranzen) glatte, gleichförmige, eventuell vorgewärmte Ansaugwege ohne starke Krümmungen und tote Winkel zur Vermeidung des Niederschlags von Kraftstofftröpfchen, eventuell vorgeschaltete zusätzliche Vorrichtungen zur besseren Verwirbelung. Einen letzten Beitrag zur guten Durchmischung kann die Brennraumform und die Anordnung der Ventile liefern.

Möglichst gleichförmige Gemischverteilung durch äquivalente Ansaugwege, eventuell durch mehrere Vergaser, ist Voraussetzung für gleichartige Verbrennung in den verschiedenen Zylindern des Motors. Als beste Lösung, auch hinsichtlich eines optimalen Kraftstoff-Luft-Verhältnisses, bietet sich die mechanische und elektronische Benzineinspritzung an.

Der Verbrennungsvorgang im Zylinder wird durch die Brennraumform, die Anordnung der Ventile und Zündkerzen, die Ventilsteuerzeiten und den Zündzeitpunkt wesentlich beeinflußt. Durch Zusammenwirken einer insgesamt mageren Vergasereinstellung mit unterdruckgesteuerter Zündzeitpunkts- und Drosselklappenverstellung lassen sich Emis-

sionsspitzen bei Beschleunigung, insbesondere aber im Schiebebetrieb vermeiden. Dieses System, von der CHRYSLER-CORP. entwickelt, ist als "Cleaner Air Package (CAP)" bekannt (4). Eine weitere Möglichkeit zur Beeinflussung des Verbrennungsvorgangs stellt die Gemischschichtung dar: Unmittelbar vor der Zündung umgibt ein relativ fettes Gemisch die Zündquelle, weiter entfernt liegt mageres bis sehr mageres Gemisch vor. Man hat es dann mit einem im Durchschnitt mageren, trotzdem gut zündfähigen Gemisch zu tun (10).

Das Ziel eines praktisch stickoxidfreien Abgases kann durch Vermeidung sehr hoher Verbrennungstemperaturen erreicht werden. Voraussetzung sind niedrige Verdichtung und nicht zu mageres Gemisch. Zusätzlich kann man Temperaturspitzen durch Abgasrückführung oder Wassereinspritzung umgehen (17). Der Leistungsverlust läßt sich durch höheren Hubraum ausgleichen.

Schließlich sei noch als Maßnahme vor dem Brennraum die Variation des Treibstoffs erwähnt. Während die Abgasentgiftung durch Benzinadditive mehr aus der Werbung der Mineralölfirmen als aus sachlichen Untersuchungen bekannt ist, stehen die bemerkenswerten Erfolge bei Verwendung von Flüssiggas (Propan/Butan) ohne Zweifel fest (13). In jüngster Zeit bemüht man sich um die Verwendbarkeit von Erdgas. Ein bei Raumtemperatur gasförmiger Treibstoff bereitet gegenüber Benzin nur einen Bruchteil der Probleme einer homogenen Gemischbildung.

Nachgeschaltete Entgiftung

Kohlenmonoxid und die Restkohlenwasserstoffe, an sich brennbare Gase, sind das Ergebnis der unvollständigen Verbrennung im Zylinder. Bei genügend hohen Temperaturen lassen sie sich unter Frischluftzusatz nachverbrennen. Bekannt ist das Man-Air-Ox-Verfahren: Zweitluft wird auf die Stelle geblasen, an der die höchsten Abgastemperaturen herrschen, nämlich die Auslaßventile (4). Auf demselben Prinzip beruht der thermische Reaktor. Angefertigt aus hochtemperaturbeständigem Stahl, stellt er eine Spezialform der motornahen Abgasleitung mit selbsttätiger Zweitluftansaugung dar. Die Verbrennung, einmal in Gang gesetzt, soll genügend Wärme zur Aufrechterhaltung der notwendigen hohen Temperaturen entwickeln.

Der entscheidende Nachteil einer thermischen Nachverbrennung ist ihre Wirkungslosigkeit gegenüber Stickoxiden: Sie können nur reduktiv unschädlich gemacht werden. Unter diesen Aspekten stößt der Wankelmotor auf großes Interesse. Seine Besonderheiten liegen in relativ hoher Kohlenwasserstoffemission, hohen Abgas-Austrittstemperaturen und geringem Stickoxidausstoß wegen der sichelförmigen Brennkammern mit relativ viel kühlender Wandfläche sowie einer funktionsbedingten, unbeabsichtigten "Abgasrückführung". Damit sind alle Voraussetzungen für eine wirkungsvolle Nachverbrennung gegeben. Dazu kommt noch die vergleichsweise kompakte Form des Triebwerks, die im Motorraum genügend Platz für Zusatzaggregate freiläßt.

Als Nachverbrennung kann auch die schon seit Jahren angewandte Kurbelgehäuseentlüftung angesehen werden. Während der Kompressions- und Expansionsphase gelangen geringe Mengen kohlenwasserstoffreichen

Gases aus dem Verbrennungsraum in das Kurbelgehäuse. Dieses Blowby wird nach verschiedenen Systemen dem Vergaser zugeführt (13).

Wegen der drastischen Verschärfung der Abgasnormen in den USA für die Jahre 1975 - 80 ist die Anwendung von Katalysatoren wieder in den Vordergrund getreten. Katalysatoren haben den entscheidenden Vorteil, daß sie schon bei relativ niedrigen Temperaturen Kohlenmonoxid und Kohlenwasserstoffe verbrennen. Dazu kommt, und das mag heute ausschlaggebend sein, ihre Verwendbarkeit für die Entfernung von Stickoxiden. Von guten Abgaskatalysatoren werden folgende Eigenschaften gefordert: Sie sollen nach Möglichkeit bereits bei Temperaturen unter 100°C eine spürbare Aktivität besitzen, sie sollen hitzebeständig und abriebfest sowie unempfindlich gegen Blei, Ruß und Schwefel sein. Als Lebensdauer werden mehrere 10 000 km verlangt. Im Hinblick auf einen Masseneinsatz dürfen die Herstellungskosten nicht zu hoch liegen.

Katalysatoren für Reaktionen in der Gasphase bestehen häufig aus einer katalytisch aktiven Komponente (z.B. Edelmetalle, Metalloxide), die auf porösem, hartem und hitzebeständigem Trägermaterial aufgebracht ist. Für Abgaszwecke liegen sie meist als Granulat (Kugeln, Strangpreßlinge, Tabletten) mit einer charakteristischen Dimension von wenigen Millimetern vor. Eine neuere Entwicklung sind die sogenannten Monolithen, bekannt auch unter der Bezeichnung Wabenkeramik. Dabei handelt es sich um zylindrische oder prismatische Körper, bestehend aus Katalysatorträgermaterial, die in Längsrichtung von einer Vielzahl geradlinig verlaufender Kanäle durchzogen sind.

Der Einsatz von Katalysatoren erfolgt in Reaktoren mit möglichst knapper Verbindung zu den Auslaßventilen. Für die Nachverbrennung wird dem Abgas vor dem Reaktor Frischluft im Überschuß zugesetzt. Sie stammt meist von einem Gebläse, dessen Antrieb der Motor über einen zweiten Keilriemen besorgt. Bei stark verunreinigtem Abgas (überfetter Leerlauf, Zündaussetzer) beobachtet man im Katalysatorbett, sofern keine Maßnahmen gegen Überhitzung getroffen sind, Temperaturen von mehr als $1\,000^{\circ}\text{C}$.

Stickoxide werden durch Reduktion beseitigt. Als Reduktionsmittel wirken Wasserstoff, Kohlenmonoxid sowie die Kohlenwasserstoffe. Da nicht anzunehmen ist, daß ein Katalysator in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff gleichzeitig die brennbaren Komponenten oxidiert und die Stickoxide reduziert, hat man Systeme mit einer ersten reduzierenden und einer zweiten oxidierenden Stufe ins Auge zu fassen. Aus diesen Überlegungen geht auch hervor, warum die rein thermische Abgasverbrennung an der Hürde der Stickoxide scheitern muß: Hinter einer Verbrennungsstufe mit Luftüberschuß hat das Abgas oxidierenden Charakter, ist also für eine nachgeschaltete reduzierende Stufe ungeeignet. Andererseits erniedrigt eine vorgeschaltete Reduktionsstufe die Abgastemperatur weit unter den für die thermische Verbrennung notwendigen Wert. Abschließend sei noch erwähnt, daß Reduktionskatalysatoren unter Umständen des Guten zuviel tun: Man hat beobachtet, daß je nach Katalysator bis zu 50 % der Stickoxide des Abgases über die erwünschte Stufe des Stickstoffs hinaus zu Ammoniak reduziert werden und damit als Schadstoff unverändert erhalten bleiben, da dieses Ammoniak im nachgeschalteten Oxidationsreaktor wieder zu Stickoxiden verbrennt.

B. P r o b l e m s t e l l u n g

Edelmetalle gehören zu den vielseitigsten Katalysatoren. So eignen sich zum Beispiel Platinkontakte ebenso gut für Reduktions- wie Oxidationsreaktionen. Daher war es naheliegend, Edelmetalle auch für die Abgasreinigung ins Auge zu fassen. Tatsächlich werden heute Edelmetallkontakte für die Nachverbrennung von Industrieabgasen und für die Reinigung der Abgase von Dieselmotoren angeboten.

Katalysatoren auf Edelmetallbasis haben jedoch zwei entscheidende Nachteile: Sie sind teuer und empfindlich gegen Vergiftung durch Blei. Daher wurden erhebliche Anstrengungen unternommen, speziell für die Nachverbrennung von Autoabgasen robustere und billigere Katalysatoren auf Metalloxydbasis zu entwickeln. MÜCKE untersuchte eingehend die CO-Oxidation an Oxidmischungen der Metalle Mangan, Kupfer, Nickel, Blei, Chrom, Aluminium, Kobalt, Eisen und Zink (5). Außerdem testete er verschiedene Materialien auf ihre Eignung als Träger. Mit der Kombination Kupferoxyd-Manganoxyd auf einem Tonerdeträger konnte er bei Tests am Standmotor gute Erfolge verzeichnen. Versuche zur Frage der Lebensdauer hatten gezeigt, daß die Kohlenstoffabscheidung infolge von Crackreaktionen ein wesentlicher Faktor ist. Daher war der Kontakt zur Reduzierung seiner Crackaktivität mit Alkali, bevorzugt Kalium, dotiert. Die Motorversuche zeigten gute CO-Beseitigung und enthielten Anhaltspunkte für Kohlenwasserstoffverbrennung.

Die Frage der Oxidation von Kohlenwasserstoffen an diesem Kontakt sollte nun mit dem Ziel einer Steigerung genauer durchleuchtet werden. Dazu war der Einfluß von Dotierungen auf seine Aktivität von

Interesse. Die Untersuchungen von SCHWAB und Mitarbeitern haben den engen Zusammenhang zwischen Halbleiter- und Katalysatoreigenschaften von Metalloxidkatalysatoren aufgedeckt (18). Ausgehend von dem Gedanken, daß für die katalytische Aktivierung von Sauerstoff für Verbrennungsvorgänge gewöhnlich eine n-Leitfähigkeit des Katalysators günstig ist, sollten n-dotierende Zusätze, d.h. Kationen der III. und IV. Gruppe, dem Kupfer-Mangan- Kalium-Kontakt zugesetzt und die Auswirkung auf die Aktivität festgestellt werden.

Labormessungen sind der zweckmäßigste Weg, die auf eine Verbesserung der Verbrennungsaktivität zielende Entwicklung des chemischen Aufbaus zu beurteilen, da nur idealisierte und streng reproduzierbare Bedingungen störende praxisbedingte Einflußgrößen eliminieren, so daß die Aktivität des Katalysators an sich - entsprechend seiner Zusammensetzung und seinem jeweiligen Zustand - in Erscheinung tritt. Voraussetzung ist eine Untersuchungsmethode, die in genauer Weise die Abhängigkeit der Aktivität von der Katalysatortemperatur wiedergibt. Daher mußte zunächst ein Meßverfahren gesucht werden, das unter Versuchsbedingungen, die hinsichtlich Gasgeschwindigkeit und Schadstoffkonzentration als praxisnah gelten können, diese Forderungen erfüllt.

C. Experimentelle Durchführung und Auswertung der Dotierungsversuche

I. Die Messung der Verbrennungsaktivität von Oxidationskatalysatoren

1. Ausgangspunkt der Aktivitätsmessung

Der Einsatz von Katalysatoren für die Nachverbrennung oxidierbarer Schadstoffkomponenten von Abgasen erfolgt in der Weise, daß nach Zusatz von Frischluft das Abgas einen mit dem Katalysator gefüllten Reaktor durchströmt. Daher liegt es nahe, für die labormäßige Untersuchung einen zwar vereinfachten und verkleinerten, jedoch der Durchführung im praktischen Einsatz angeglichenen Versuchsaufbau der folgenden Art zu benutzen: Eine Probe des Katalysators befindet sich als kompakte Füllung in einem elektrisch beheizbaren Reaktionsrohr. Die Füllung wird bei verschiedenen Temperaturen von einem Testgas durchströmt, das etwa 5 Vol-% Kohlenmonoxid bzw. ca. 1 400 Vol-ppm n-Hexan (als Repräsentanten der Kohlenwasserstoffe) enthält. Die Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen im Testgas vor und nach der Katalysatorfüllung ergibt den Umsatz, d.h. die prozentuale Abnahme. Dabei sollte die aus Gasgeschwindigkeit und Probenvolumen resultierende Volumenbelastung des Katalysators nicht allzu klein gegenüber den in der Praxis realisierbaren Lösungen sein. Unter diesen Voraussetzungen ist dann die Temperaturabhängigkeit des Umsatzes ein Maß für die Aktivität des Verbrennungskatalysators.

Wie schon in einem früheren Abschnitt ausgeführt, muß ein für die Reinigung von Motorabgasen geeigneter Katalysator mehreren Anfor-

derungen gerecht werden. Die Forderung nach hoher Verbrennungsaktivität schon bei niedrigen Temperaturen stellt eines der grundlegendsten Auswahlprinzipien dar. Hohe Aktivität ist zwar keine hinreichende, jedoch notwendige Bedingung für den Einsatz eines Katalysators zur Reinigung von Autoabgasen. Ausschlaggebend für die Beurteilung einer Entgiftungsanlage ist nämlich das erfolgreiche Absolvieren der gesetzlich vorgeschriebenen Fahrzyklen, in deren relativ kurzem Verlauf wenig Zeit für das Aufheizen des Katalysators zur Verfügung steht.

2. Die Auswirkungen der Reaktionswärme

Das Prinzip der im letzten Abschnitt skizzierten Aktivitätsmessungen erscheint auf den ersten Blick einfach und naheliegend. Die praktische Durchführung solcher Messungen zeigt jedoch sehr rasch, daß die exakte Zuordnung des Umsatzes zu einer bestimmten Katalysatortemperatur erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Die nachfolgend beschriebenen Beobachtungen während konkret durchgeführter Experimente führen in die Problematik ein, die aus dem Temperaturanstieg infolge der Reaktionswärme während der Aktivitätsbestimmung resultiert.

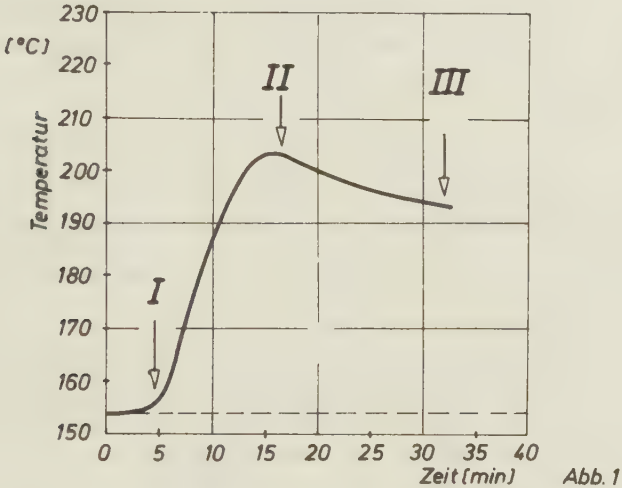
Die Versuchsanordnung bestand aus einem Rohrreaktor in Form eines Rohres mit 21 mm Innendurchmesser aus hitzebeständigem Glas. Dieses befand sich in einem elektrisch beheizten Rohrofen, dessen Temperatur sich mit Hilfe eines seitlich in den Raum zwischen Ofeninnenwand und Reaktor eingeführten Nickelchrom-Nickel-Thermoelements sowie eines Fallbügelreglers einstellen ließ. Durch die etwa in der Mitte des 60 cm langen Ofens angeordnete Katalysatorfüllung

führte ein dünnwandiges Glasrohr, in dem ein Nickelchrom-Nickel-Thermoelement über die gesamte Länge der Achse der zylindrischen Füllung verschoben werden konnte. Die Temperaturablesung erfolgte an einem Millivoltmeter. Das kohlenmonoxid- bzw. hexanhaltige Testgas, dessen Aufbereitung bei der Erörterung des endgültigen Versuchsaufbaus beschrieben ist (siehe dazu S. 43), durchströmte zunächst eine Anordnung, die die Füllung und Entnahme einer Gassammelröhre nahezu ohne Unterbrechung des Gasflusses erlaubte, erreichte nach einer Vorwärmzone den Katalysator und passierte nach Verlassen des Ofenbereichs eine zweite Gasprobenentnahmestelle. Die Bestimmung der Ein- und Ausgangskonzentration von Kohlenmonoxid erfolgte durch Analyse des Inhalts der Gassammelröhren mit Hilfe eines Gaschromatographen (GC-M, BECKMAN).

Zeitlicher Temperaturverlauf

In einem ersten Versuch bestand die Füllung aus 35 ml Granulat der Körnung 1 - 1,2 mm eines Kobaltoxid-Eisenoxid-Katalysators auf einem Kieselsäureträger. (Herstellung und genauere Zusammensetzung des Katalysators sind nicht von Interesse, da an dieser Stelle nur die experimentellen Schwierigkeiten der Aktivitätsmessungen dargestellt werden sollen.) Als Testgas diente Luft mit 4,8 % Kohlenmonoxid. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 50 l/h. Die Messung der Temperatur erfolgte etwa in der Mitte der 11,5 cm langen Füllung. Vor der Beschickung mit Testgas wurde der Katalysator unter Stickstoff auf 154°C aufgeheizt. Nachdem sich diese Temperatur stabil eingestellt hatte, kam es nach Umschalten von Stickstoff auf Testgas wie erwartet durch die Kohlenmonoxidver-

brennung zu einem Temperaturanstieg. Der Temperaturverlauf ist in Abbildung 1 wiedergegeben: In Punkt I erfolgte der Wechsel von Stickstoff auf Testgas, in Punkt II und III jeweils eine Gasproben-
nahme.



Zunächst war zu erwarten, daß sich die Temperatur monoton steigend dem Endwert nähert. Beobachtet jedoch wurde ein Maximum mit anschließendem Abfall und asymptotischer Näherung an einen Endwert. Der erste Gedanke, daß dieses Verhalten auf nachlassender Aktivität beruhe, war sofort nach Analyse der Gasproben in Punkt II und III zu verwerfen: Bei identischer Eingangskonzentration von 4,8 % Kohlenmonoxid enthielt das Testgas hinter dem Katalysator 1 940 ppm CO in Punkt II und weniger als 260 ppm in Punkt III, d.h. der Umsatz war trotz fallender Temperatur gestiegen.

Die Erklärung dieser Beobachtung zeichnete sich bei Durchführung des zweiten Versuchs rasch ab. Dabei wurde (diesmal unter Verwendung eines Kupferoxid-Manganoxid-Katalysators und bei Aufheizung unter Testgas mit 5 % CO) die Temperatur in der Füllung abwechselnd 0,5 und 5 cm hinter dem Gaseintritt gemessen. Die Gesamtlänge der Füllung betrug wiederum 11,5 cm. Die Stellung des Temperaturreglers war so gewählt, daß sich unter Verwendung von Inertgas im Katalysator eine Temperatur von 213°C ergeben hätte.

Das Ergebnis zeigt die Abbildung 2: Die Kurven $T_{0,5}$ und T_5 geben den zeitlichen Temperaturverlauf 0,5 bzw. 5 cm hinter dem Gaseintritt wieder. Man erkennt bei 205°C die sogenannte Zündtemperatur des Katalysators, d.h. diejenige Temperatur, bei der die Reaktionswärme der beginnenden Kohlenmonoxidverbrennung merklich zur Temperaturerhöhung beiträgt. Die Kurve T_5 zeigt wiederum das früher beobachtete Maximum (vergleiche Abb. 1).

Bei gleichzeitiger Berücksichtigung der Kurve $T_{0,5}$ ist jetzt sofort zu verstehen, warum trotz fallender Temperatur T_5 nach dem Maximum der CO- Umsatz steigt: Der für die CO-Verbrennung im stationären Zustand maßgebliche Abschnitt des Katalysatorbetts in der Nähe des Gaseintritts erreicht seine Endtemperatur erst später. Die Ausbildung eines Maximums im zeitlichen Temperaturverlauf hinter dieser eingangsseitigen Brennzone ist das Ergebnis zweier konkurrierender Vorgänge. Anfangs überwiegt die Temperatursteigerung infolge von mit wachsender Temperatur steigender Umsetzung. Im Verlaufe der Ausbildung einer Hauptbrennzone am Gaseingang macht sich dann die Abnahme der CO-Konzentration hinter dieser Brennzone immer stärker bemerkbar.

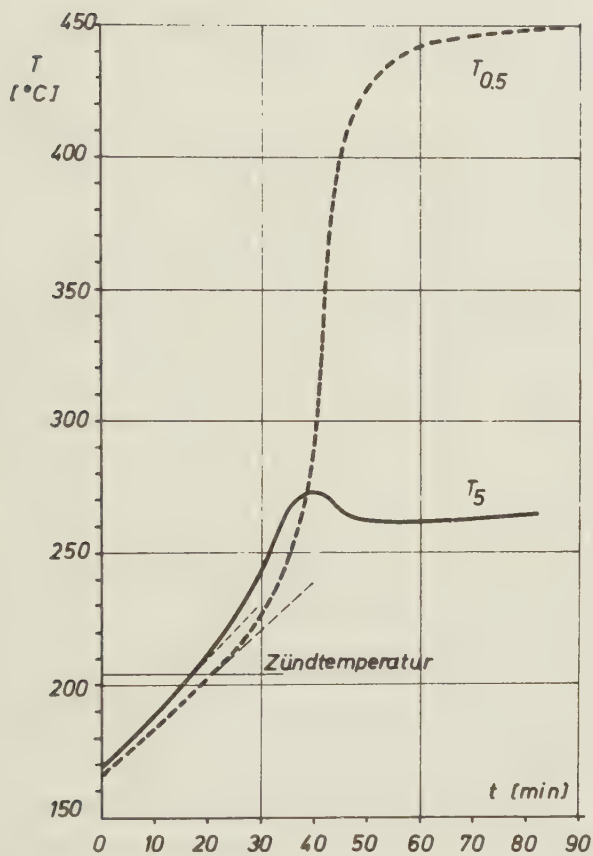


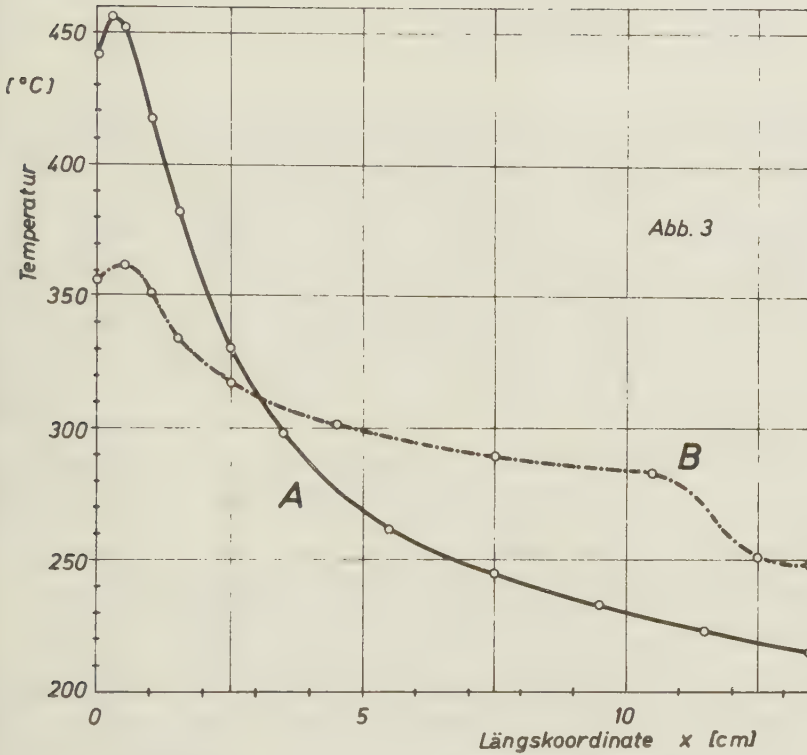
Abb. 2

Temperaturprofile

Das Auftreten von Temperaturverteilungen statt einer einheitlichen Temperatur in einer Katalysatorschüttung liegt bei exothermen Gasreaktionen auf der Hand. Seit dem verfahrenstechnischen Einsatz von Katalysatoren in der chemischen Industrie waren nähere Untersuchungen über die Wärmeprobleme in Festbettreaktoren von großem praktischem Interesse. Man denke etwa an Reaktionen, die nur in einem schmalen Temperaturbereich mit guter Ausbeute ablaufen (19). Die Ausbildung von Temperaturprofilen mit ausgesprochenen Brennzonen bei der katalytischen Nachverbrennung von Motorabgasen wurde von WICKE (20) beschrieben. KLÜSENER und FISCHER (21) bestätigten seine Beobachtungen.

Einen Eindruck vom Ausmaß der stationären Temperaturgradienten vermittelt die Abbildung 3: Unter Verwendung der Anordnung, der Versuchsbedingungen und des Katalysators des zweiten Versuchs (vergl. S. 30) stellte sich stationär der durch Kurve A wiedergegebene Temperaturverlauf längs der zwischen $x = 0$ cm (Gaseintritt) und $x = 13,5$ cm (Gasaustritt) befindlichen Schüttung ein. Wärmeleitende Einsätze in Form von Kupferdrähten ebneten zwar das Profil, sie konnten jedoch die Beständigkeit von immer noch beträchtlichen Temperaturunterschieden nicht verhindern: Kurve B stellt den Temperaturverlauf bei zusätzlicher Anwendung eines wärmeleitenden Einsatzes dar, der sich von $x = 0$ cm bis $x = 11,5$ cm erstreckte.

In Versuch A und B fand vollständige Verbrennung des Kohlenmonoxids statt.



Die entsprechenden Versuche mit einem Testgas, bestehend aus Luft mit 1 400 ppm Hexan, brachten ähnliche Ergebnisse: Die Temperaturen lagen in einer sieben Zentimeter langen Schüttung zwischen 354 und 272°C. Trotz der gegenüber 5 % CO vergleichsweise geringen Hexankonzentration stellten sich auch hier wegen der sehr viel höheren Verbrennungsenthalpie von Hexan erhebliche Temperaturgradienten ein.

Temperaturgradienten sind nicht nur in axialer, sondern auch in radialer Richtung zu erwarten. Dabei fällt die Temperatur wegen der durch Wärmeleitung radial durch die Rohrwand abgegebene Wärme von der Rohrachse zum Wandbereich hin (19).

3. Die Schwierigkeiten bei der Zuordnung von Umsatz und Temperatur

Die Bestimmung des Umsatzes führt im stationären Zustand durch Messung der Eingangs- und Ausgangskonzentration relativ einfach zu einem eindeutigen Wert. Dieser stellt eine Art Integral über sämtliche in der Schüttung verteilten und unter Umständen stark voneinander abweichenden lokalen Umsätze dar. Je ausgeprägtere Temperaturprofile auftreten, desto weniger ist es möglich, den pauschal gemessenen Umsatz einer bestimmten Katalysatortemperatur zuzuordnen. Die Schwierigkeit der Zuordnung tritt nur dann nicht auf, wenn die pro Zeiteinheit freiwerdende Reaktionswärme so niedrig ist, daß sie nicht zu einer störenden Temperaturänderung führt, d.h. nur für den Fall eines geringen Umsatzes, einer niedrigen Kohlenmonoxid bzw. Hexankonzentration oder aber für kleine Gasgeschwindigkeiten. Jede dieser drei Einschränkungen hat Versuchsbedingungen zur Folge, die gegenüber den in der Praxis zu verwirklichenden Lösungen der katalytischen Nachverbrennung von Abgasen unrealistisch sind.

4. Die vergleichende Charakterisierung der Aktivität von Oxidationskatalysatoren

Eine der wichtigsten Fragen bei der Bearbeitung katalytischer Probleme ist die der Aktivität. In irgend einer Form steht zumindest als

Teilproblem das Bedürfnis im Mittelpunkt, Katalysatoren hinsichtlich ihrer Aktivität vergleichend zu werten. Dabei wird den im vorhergehenden Abschnitt skizzierten Schwierigkeiten auf verschiedene Weise begegnet.

In dieser Hinsicht aufschlußreich ist die Durchsicht von Patent-, Auslege- und Offenlegungsschriften, die Erfindungen zur katalytischen Abgasreinigung zum Gegenstand haben. Erfinder haben unter anderem die Aufgabe, die Vorzüge ihrer Entdeckungen gegenüber dem Stand der Technik überzeugend darzulegen. Dabei läßt sich heute die Frage nach der Aktivität von Nachverbrennungskontakten kaum mehr umgehen.

Bevorzugt werden folgende Wege beschritten:

- a) Die Gaseintrittstemperatur in den Reaktor ist festgelegt. Die unter diesen Bedingungen beobachtete Reduzierung der Schadstoffkomponenten dient zur Bewertung des Katalysators. In der Regel bleibt die Temperatur in der Schüttung unberücksichtigt.
- b) Die Reduzierung der Schadstoffe wird einer Katalysatortemperatur gegenübergestellt. Dabei bleibt die Frage offen, um welche Temperatur es sich handelt. Man darf wohl eine mittlere oder die maximal beobachtete Katalysatortemperatur unterstellen.

- c) Die Ergebnisse der Abgasreinigung bei Versuchen an Prüfmotoren sind ohne Angaben von Temperaturen dargestellt. Dieses Vorgehen scheint sich immer dann anzubieten, wenn mit dem Motor bestimmte festgelegte Testzyklen gefahren werden.

Weniger häufig begegnet man der Zünd- oder Anspringtemperatur, der Differenz zwischen Gaseintritts- und Gasaustrittstemperatur, der maximalen Betttemperatur und dem sogenannten Zeitwert, d.h. derjenigen Zeit, nach deren Ablauf die Temperatur in einer gaseingangsnahen Zone die Gaseintrittstemperatur eben überschreitet.

Eine Sonderstellung nimmt die Betrachtung der Zündtemperatur ein. Bei ihr handelt es sich um eine von individuellen Versuchsparametern weitgehend unabhängige, für den jeweiligen Katalysator spezifische Größe. Alle anderen Methoden erfüllen zwar mehr oder weniger gut die Aufgabe, Katalysatoren in ihrer Rangfolge zu ordnen, die Ergebnisse der Versuche sind jedoch eng an die individuelle Versuchsanordnung, insbesondere den verwendeten Reaktor, gebunden, sie lassen sich kaum bei anders geartetem Versuchsaufbau reproduzieren. Darüber hinaus verhindert diese Empfindlichkeit gegenüber äußeren Versuchsparametern eine ungestörte Untersuchung des Einflusses von Variationen im chemischen Aufbau des Katalysators auf seine Aktivität.

Wie schon erwähnt, ist die Zündtemperatur als eine für den jeweiligen Katalysator charakteristische Größe anzusehen. Ihr Informationsgehalt reicht jedoch keineswegs zur Bewertung eines Nachverbrennungskontakts aus. Von Katalysatoren mit identischer Anspringtemperatur ist derjenige vorzuziehen, für den das Temperaturintervall ab Zündung bis zur vollständigen Verbrennung am schmalsten ist, d.h. dessen

Umsatz-Temperatur-Kurve den größten Anstieg aufweist.

II. Die Pulsmethode

Unter praxisnahen Bedingungen ließ sich also die direkte Messung des zu einer bestimmten Katalysatortemperatur gehörigen Umsatzes von Kohlenmonoxid bzw. von Kohlenwasserstoffen an einem Oxidationskatalysator im stationären Zustand mit einer einfachen Anordnung nicht durchführen, da die Verbrennungswärme beträchtliche Temperaturgradienten im Katalysatorbett erzeugt. Daher mußte ein anderer Weg gefunden werden. Er zeichnete sich bei genauerer Betrachtung der instationären Phase während des Aufbaus des Temperaturprofils ab.

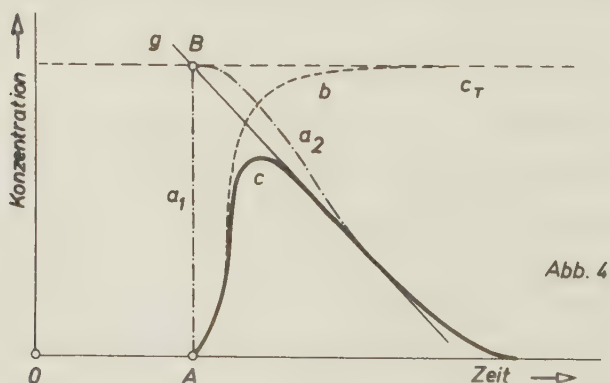
1. Entwicklung der Pulsmethode aus der Betrachtung der instationären Phase des Profilaufbaus

In der gasdurchströmten Schüttung eines Oxidationskatalysators läßt sich auch jenseits der Zündtemperatur ohne Schwierigkeiten eine praktisch homogene Temperaturverteilung herstellen, wenn man als Gas Inertgas oder Luft ohne oxidierbare Anteile verwendet. Ersetzt man nun die Luft bzw. das Inertgas schlagartig durch Testgas, so findet im Augenblick des Testgaseintritts wegen der noch homogenen Temperaturverteilung der zu dieser Temperatur gehörige Umsatz statt. Er steigt jedoch wegen der gleichzeitig einsetzenden Temperaturerhöhung mehr oder weniger rasch an. Sein Endwert ist erreicht, wenn sich das (von der homogenen Anfangstemperatur abhängige)

stationäre Temperaturprofil ausgebildet hat. Anders ausgedrückt wäre also der gesuchte Umsatz das Minimum aller beobachteten Umsätze.

Dabei ist jedoch zu bedenken, daß ein Konzentrationsanstieg der zu oxidierenden Komponente in Gestalt einer rechteckigen Stufe eine extreme Ungleichgewichtsform darstellt, sie würde spätestens im Katalysatorbett spürbar durch Diffusion, Konvektion, durch Adsorptions- und Desorptionsvorgänge sowie durch thermische Bewegung verlorengehen. Zu beobachten wäre in Wirklichkeit ein (je nach Gaskomponente) mehr oder weniger rascher Anstieg mit asymptotischer Näherung an den Endwert.

Wie sich aus diesen Überlegungen ein Extrapolationsverfahren herleiten läßt, das zu dem der homogenen Temperatur zugehörigen Umsatz führt, veranschaulicht Abbildung 4.



Dabei ist die Kurve c das Ergebnis folgenden Versuchs:

20 ccm eines granulierten Oxidationskatalysators wurden unter strömendem Stickstoff (48 l/h) auf eine Temperatur T aufgeheizt, die ca. 80°C über der Zündtemperatur des Katalysators lag. Nach Stabilisierung erfolgte schlagartiger Übergang zu Testgas (Luft mit 5 % Kohlenmonoxid bzw. mit 1 400 ppm Hexan). Unmittelbar hinter der Katalysatorschüttung befand sich eine Sonde zur Gasentnahme. Ein Analysengerät registrierte kontinuierlich den Konzentrationsverlauf der zu oxidierenden Komponente hinter dem Katalysator, d.h. den unverbrannten Anteil (Kurve c). Eine detaillierte Beschreibung der Anordnung und Versuchsdurchführung erfolgt auf Seite 41.

Der Spielraum des experimentell beobachteten Verlaufs c ist durch zwei Grenzfälle eingengt: Unter der (hypothetischen) Annahme, daß die Reduzierung der konstanten Eingangskonzentration c_o auf den Wert c_T ohne Änderung der zu Beginn eingestellten Temperatur T erfolgen könnte, wäre der Konzentrationsverlauf der Kurve b zu beobachten. Diese nähert sich nach raschem Anstieg asymptotisch dem Endwert c_T . Den zur Katalysatortemperatur hier eindeutig zugehörigen Umsatz u würde man dann gemäß

$$u = 100 \left(1 - \frac{c_T}{c_o} \right) (\%)$$

berechnen. (Die Gestalt der Kurve b erscheint näherungsweise bei obigem Versuch, wenn die Temperatur des Katalysators seine Zündtemperatur nicht oder nur wenig überschreitet. Der Umsatz ist dann nämlich gering ($c_T \approx c_o$), die homogene Temperaturverteilung bleibt praktisch unverändert.)

Unter der (ebenfalls hypothetischen) Annahme, daß die Erzeugung und Aufrechterhaltung einer ebenen Grenzfläche zwischen Inert- und Testgas ohne Übergangszone, d.h. eines Sprungs der Konzentration der zu oxidierenden Komponente in dem die Katalysatorschüttung anströmenden Gas von null auf den konstanten Eingangswert c_0 möglich wäre, würde sich hinter dem Katalysator zunächst der Konzentrationsverlauf a_1 und anschließend unter dem Einfluß der durch die Verbrennung bedingten Temperaturerhöhung und daraus resultierenden Umsatzsteigerung der Verlauf a_2 ergeben: Die als erste registrierte Konzentration müßte gerade wieder c_T sein, da die Testgasfront den Katalysator unter seiner ursprünglich eingestellten Temperatur T durchläuft. Dann folgt der Abfall gemäß Kurve a_2 , denn die von der Front weiter entfernten Partien des Testgaspulses treffen wegen der Teilverbrennung in den vorauslaufenden Schichten auf Katalysatorbezirke mit ständig wachsender Temperatur. (Dieser Abfall muß nicht immer bis zur Konzentration null gehen. Bei nicht zu hoher Anfangstemperatur reichen die im stationären Profil auftretenden Temperaturen nicht zur vollständigen Verbrennung aus.)

In beiden Grenzfällen wäre die gesuchte Konzentration c_T direkt zu beobachten. Nachdem nun der Realfall durch die Grenzfälle eingeschlossen ist, führt eine geeignete Extrapolation zur Auffindung eines Wertes, der zumindest eine gute Näherung für c_T darstellt. Ihre Durchführung kann wiederum der Abbildung 4 entnommen werden: Die Gerade g ist die Verlängerung des in der Kurve c nach dem Maximum folgenden linearen Bereichs. Sie schneidet das Lot über Punkt A (A ist der Zeitpunkt, zu dem die "schnellsten" Moleküle der ursprünglichen Testgasfront das Katalysatorbett passiert haben) im Punkt B. In den nach diesem Verfahren durchgeführten zahlreichen Aktivitäts-

bestimmungen der später beschriebenen Untersuchungen an Katalysatoren war der entsprechende lineare Bereich im Konzentrationsverlauf stets zu beobachten.

Die Frage, ob dem Schnittpunkt B wie in Abbildung 4 genau die Ordinate c_T zukommt, sei dahingestellt. Man kann jedoch mit Sicherheit davon ausgehen, daß diese lineare Extrapolation zu eindeutigen Werten führt, die dem wirklichen c_T sehr nahe kommen. Das gesamte Verfahren, also die Erzeugung einer homogenen Anfangstemperatur im Katalysatorbett unter strömendem Gas, das nicht reaktionsfähig ist, der unstetige Übergang zu Testgas, die Registrierung des Konzentrationsverlaufs der zu oxidierenden Gaskomponente unmittelbar hinter dem Katalysator während der Phase der Profilausbildung und die Extrapolation auf den Konzentrationswert der Front wird im Folgenden als Pulsmethode bezeichnet.

2. Versuchsapparatur

Die Versuchsanordnung setzte sich aus folgenden Einheiten zusammen:

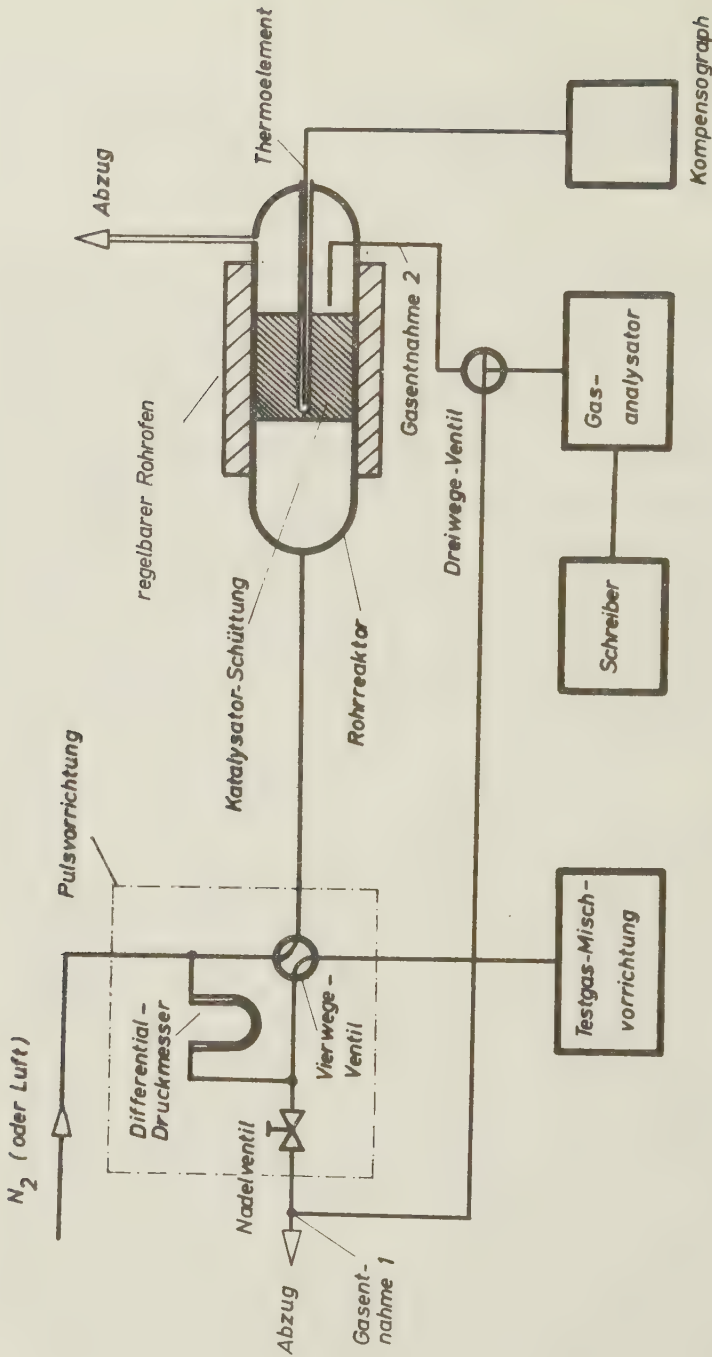
Reaktor

Gasversorgung

Pulsvorrichtung

Gasanalysator

Einen Überblick vermittelt das Schema der Abbildung 5.



Versuchsapparatur Abb. 5

Reaktor

Eine Probe von 20 ccm des jeweiligen Katalysators war als zylindrische Packung in einem Rohrreaktor aus schwerschmelzbarem Glas untergebracht. Durchmesser und Höhe der Schüttung stimmten mit jeweils ca. 30 mm überein. Der Rohrreaktor befand sich in einem Rohr-Ofen mit 600 mm elektrisch beheizter Rohrlänge. Seine Temperatur war mit Hilfe eines an einen Fallbügelregler angeschlossenen NiCr-Ni-Thermoelements regelbar. Die gaseingangsseitige freie Hälfte des Rohrreaktors diente als Aufheizzone für das einströmende Gas. Von der Gasausgangsseite her war mit Hilfe eines eingebetteten dünnwandigen Schutzrohres ein NiCr-Ni-Thermoelement längs der Zylinderachse durch die Katalysatorschüttung verschiebbar angeordnet. Den Temperaturverlauf registrierte ein Kompensationsschreiber hoher Genauigkeit (HARTMANN & BRAUN). Zur Gasprobenentnahme wurde eine Rohrsonde verwendet, deren Mündung unmittelbar am Ende des Katalysatorbetts lag. Die Testgasableitung erfolgte wegen des giftigen Kohlenmonoxids in einen Abzug.

Gasversorgung

Zur Durchführung der Pulsmethode benötigt man Luft bzw. Inertgas und Testgas (Luft mit ca. 5 Vol-% CO bzw. 1 400 ppm Hexan) als unabhängige Gasströme.

Die Luft bzw. das Inertgas des ersten Stroms wurde Stahlflaschen mit nachgeschalteten zweistufigen Reduzierventilen entnommen. Die Einstellung erfolgte über einen Durchflußregler, die Messung durch

einen empfindlichen Staudruck-Strömungsmesser.

Das CO-haltige Testgas entstand durch Zudosierung von Kohlenmonoxid zu einem Luftstrom. Dieser stammte wiederum aus einer Stahlflasche. Das Kohlenmonoxid war in einem Gasometer mit 40 Liter Vorratsvolumen unter einem Druck von 1 400 mm Wassersäule aufbewahrt. Die Messung der Gasgeschwindigkeit von Luft und Kohlenmonoxid erfolgte wiederum mit empfindlichen Staudruck-Strömungsmessern.

Zur Hexanbeladung des Testgases befand sich in der Luftzuleitung eine durch Eiswasser gekühlte Gaswaschflasche mit n-Hexan. Sie war zusätzlich durch Parallelschaltung eines Nadelventils überbrückt. Je nach Öffnung dieses Nadelventils strömte ein mehr oder weniger großer Teil der herangeführten Luft durch die mit n-Hexan gefüllte Waschflasche. Auf diese Weise ließ sich der Hexangehalt im gewünschten Bereich bequem einstellen.

Pulsvorrichtung

Inertgas (oder auch Luft) und Testgas strömten zu einem Vierweghahn. Von hier konnte ein Gasstrom dem Reaktor zugeführt werden, während gleichzeitig der andere über ein Nadelventil zum Abzug strömte und umgekehrt. Das Nadelventil diente zum künstlichen Aufbau desselben Strömungswiderstandes in der Leitung Vierwegehahn-Abzug, wie ihn auf dem Gasweg Vierwegehahn-Reaktor-Abzug der Reaktor mit dem Katalysatorbett darstellte. Inertgas und Testgas wurden stets auf dieselbe Strömungsgeschwindigkeit eingestellt. Bei geeigneter Öffnung des Nadelventils ließ sich dann sehr genau in beiden Gaswegen hinter

dem Vierwegehahn derselbe Druck aufbauen. Zur Kontrolle diente ein empfindlicher Differentialdruckmesser. Auf diese Weise herrschten in beiden Gaswegen identische Verhältnisse, so daß etwa beim Umschalten von Inertgas auf Testgas in der Leitung zum Reaktor sich dieses verzögerungsfrei mit relativ scharfer Front auf den Katalysator zubewegte. Selbstverständlich war die Entfernung zwischen Vierwegehahn und Reaktor so knapp wie möglich gehalten, um vermeidbare Verflachung des Anstiegs der CO- bzw. Hexankonzentration auszuschalten.

Gasanalysator

Zur kontinuierlichen Messung der Konzentration von Kohlenmonoxid und Hexan kamen UR-Gasanalysatoren ("Uras 2", HARTMANN & BRAUN) zum Einsatz. Die Meßstrecke bestand aus der Reihenschaltung von elektrischem Meßgaskühler mit Kondensatabscheider (auf 2°C eingestellt), Membran-Staubfilter, Membranpumpe, Strömungsmesser (Rotameter) und Uras. Für die Gasleitungen wurden Kupferrohre verwendet. Die Registrierung der Meßsignale (0-10 mV) erfolgte mit einem Kompensations-Linienschreiber ("Ten-Inch-Recorder", 270 mm Schreibbreite, BECKMAN). Über einen Dreiwegehahn konnten abwechselnd die Gasproben der Meßstelle hinter dem Nadelventil der Pulsvorrichtung bzw. hinter dem Katalysator zur Meßstrecke abgerufen werden. Es waren 25 - 30 l/h Meßgas notwendig. Für die Eichung der UR-Gasanalysatoren standen Prüfgase von HARTMANN & BRAUN bzw. von LINDE zur Verfügung.

3. Durchführung einer Aktivitätsbestimmung

In der ersten Phase wurde der Katalysator, durchströmt von 48 l/h Stickstoff (in den anfänglichen Probemessungen Luft), auf diejenige Temperatur aufgeheizt, für die seine Aktivität bestimmt werden sollte. Gleichzeitig erfolgte die Einstellung eines Testgasstroms von 48 l/h zum geöffneten Nadelventil der Pulsvorrichtung, das anschließend so weit geschlossen wurde - natürlich unter Beibehaltung des Testgasstroms von 48 l/h - bis der Differentialdruckmesser keinen Druckunterschied mehr anzeigte. Die Analyse des Testgases ergab den Wert der konstanten Eingangskonzentration der zu oxidierenden Komponente. Eine Entnahme von mehr als 50 % des Testgases zu Analysenzwecken war ohne Störung der Druckverhältnisse und ohne dementsprechende Rückwirkungen auf die Gaszusammensetzung nur aus dem praktisch drucklosen Teil der Gasleitung hinter dem Nadelventil möglich.

Inzwischen hatte sich die Katalysatortemperatur unter Inertgas stabilisiert. In der zweiten Phase wurde auf Meßgasentnahme hinter dem Katalysator geschaltet. (Auch hier herrscht gegenüber den Raumbedingungen praktisch kein Überdruck, sofern die Zuführung zum Abzug ausreichend große Querschnitte besitzt.) Nachdem noch unverändert Inertgas durch den Reaktor strömte, zeichnete das Registriergerät zunächst die Nulllinie der Konzentration. Nun erfolgte durch rasches Umschalten des Vierwegehahns der schlagartige Austausch von Inertgas gegen Testgas. Das Analysendiagramm beschrieb jetzt den auf Seite 39 diskutierten Konzentrationsverlauf des vom Katalysator nicht verbrannten Anteils der zu oxidierenden Komponente. Die Aus-

wertung dieses Diagramms, die schließlich unter Eliminierung der Überhitzung während der Messung zu demjenigen Wert des Umsatzes führt, der eindeutig zu der unter Inertgas eingestellten Temperatur gehört, ist auf Seite 40 beschrieben.

4. Probemessungen

Im Mittelpunkt der Überprüfung stand die Frage der Reproduzierbarkeit von Aktivitätswerten, die aus Messungen nach der Pulsmethode stammen. Zunächst bot sich die wiederholte Bestimmung der Aktivität an ein und derselben Katalysatorschüttung bei konstanter Temperatur an. Dies wurde an einem Kupfer-Mangan-Kontakt auf Tonerdeträger durchgeführt. Als Inertgas kam Stickstoff zum Einsatz. Nach dem Umschalten auf Testgas war im Verlaufe von etwa drei Minuten der lineare Abfall hinter dem Maximum des unverbrannten Kohlenmonoxid für eine Extrapolation hinreichend erkennbar. Zwischen den einzelnen Messungen kühlte sich der Katalysator nach Zurückschaltung auf Stickstoff innerhalb von 25 - 30 Minuten auf seine Ausgangstemperatur von $256 - 257^{\circ}\text{C}$ ab. Die in einer Reihe von fünf Versuchen gefundenen Umsätze u hatten folgende Werte:

u (%) : 47 48 46 45 46

Die Aufnahme des kompletten Umsatz-Temperatur-Diagramms für die Probe eines Kupfer-Mangan-Katalysators auf Kieselsäureträger an zwei aufeinanderfolgenden Tagen ist in Abbildung 6 wiedergegeben. Man erkennt deutlich, daß sich sowohl für Hexan als auch für Kohlenmonoxid die Punktreihen der zwei unabhängigen Messungen zwanglos zu je einem stetigen Kurvenzug ergänzen lassen.

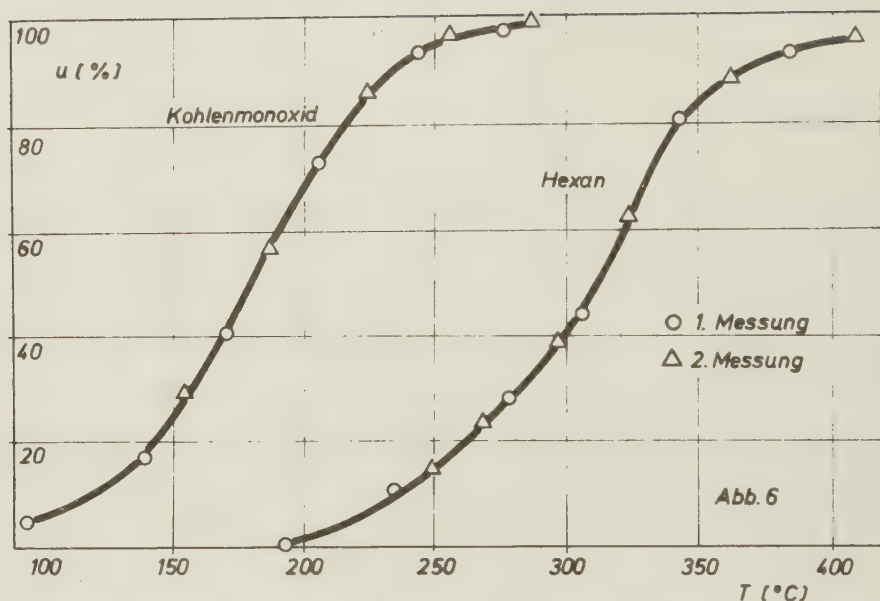


Abb. 6

Bei Reproduktionstests mit Kohlenmonoxid an einem feinkörnigen Eisen-Kobalt-Kontakt auf Kieselsäureträger konnten Aktivierungserscheinungen von teilweise reversiblen Charakter beobachtet werden. Der Kontakt war durch Calcinieren unter Luft des mit den entsprechenden Nitraten getränkten Trägers hergestellt worden. Ausgangstemperatur aller Messungen waren $142 \pm 1^\circ\text{C}$. In einer ersten Reihe wurden, ausgehend von frischem Katalysator, folgende Umsätze registriert:

u (%) : 19 41 55 59 63 63 62 64 63 64

Die Belastung mit Testgas während einer Messung dauerte jeweils etwa zwei Minuten. Die Temperatur der Hauptbrennzone stieg dabei auf ca. 195°C . Abkühlung auf die Ausgangstemperatur erfolgte unter Stickstoff.

In einer zweiten Reihe ergab sich als erster Wert für den Umsatz am frischen Kontakt 21 %. Jetzt wurde die Belastung mit Testgas auf 30 Minuten ausgedehnt, wobei die Temperatur in der Hauptbrennzone etwa 400°C erreichte. Nach Abkühlen unter Stickstoff waren bei Fortsetzung der Messungen entsprechend der ersten Reihe folgende Umsätze zu beobachten:

u (%) : 74 73 73

Bei Austausch von Stickstoff gegen Luft als Kühlgas setzte sich die Reihe der Umsätze gemäß

u (%) : 65 58 53 51 49 49 50 48

fort. Erneute Belastung mit Testgas über 30 Minuten und Weiterführung der Messungen mit Stickstoff als Kühlgas erbrachte schließlich wieder:

u (%) : 73 72 71 72

Die Erklärung dieser Beobachtungen liegt nahe: Der in oxidierender Atmosphäre calcinierte Katalysator läßt sich durch Kontakt mit Kohlenmonoxid auch in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff bei höherer Temperatur aktivieren. Die Höhe der Temperatur und die Kontaktzeit haben Einfluß auf den Grad der Aktivierung. Sie nimmt zwar durch die Einwirkung von Luft bei höherer Temperatur wieder ab, ihr Endwert stellt sich jedoch bei Wiederholung des Stabilisierungsprozesses erneut ein.

Ergänzend sei darauf hingewiesen, daß der Eisen-Kobalt-Kontakt hinsichtlich der Aktivierbarkeit durch den Meßvorgang selbst ein Einzelfall war. Wiederholte Versuche mit verschiedenen Kupfer-Mangan-Kontakten ließen keinerlei Schlüsse auf ähnliche Verhaltensweisen zu.

Die Ergebnisse der Probemessungen bestätigen der Pulsmethode gute Reproduzierbarkeit der mit ihr gewonnenen Aktivitätswerte. Ob es sich um die Wiederholung der Messung bei derselben Temperatur oder um die wiederholte Aufnahme des Umsatz-Temperatur-Diagramms handelte, die Streuung blieb stets in akzeptablem Rahmen. Die Empfindlichkeit dieses Meßverfahrens erlaubt sogar die Verfolgung und Deutung von Einflüssen auf die Meßgröße, die durch den Meßvorgang selbst ausgeübt werden.

III. Herstellung der Katalysatoren und Bestimmung ihrer Aktivität

1. Das Trägermaterial

MÜCKE (5) hatte seine bestwirksamen Oxidkatalysatoren durch Tränken des Trägermaterials mit einer konzentrierten Lösung der entsprechenden Nitrate und anschließende Pyrolyse hergestellt. Es war der Tonerdeträger K 306 (unter dieser Bezeichnung von der Fa. SÜD-CHEMIE A.G., München, vertrieben) in Kugelform verwendet worden. Dieser Träger besitzt, wie eigene Vorversuche bestätigten, eine gewisse Crackaktivität, bedingt durch den Fe_2O_3 -Gehalt von 5 - 7 %. MÜCKE war zu dem Ergebnis gekommen, daß gerade in der Kohlenwasser-

stoffcrackung mit daraus resultierender Kohlenstoffabscheidung die Ursache der zunächst kurzen Lebensdauer zu suchen wäre. Als Gegenmaßnahme hatte er Alkali zugesetzt.

Es schien daher ratsam, auf einen anderen Träger auszuweichen. Die Möglichkeit dazu bot sich durch den Kieselsäureträger KA (Fa. SÜD-CHEMIE A.G., München). Dieses Material besitzt hohe spezifische Oberfläche, großes Porenvolumen, besteht zu über 90 % aus SiO_2 und enthält weniger als 1 % Fe_2O_3 . Crackversuche mit K 306 und KA zeigten sehr rasch, daß der Kieselsäureträger hinsichtlich der Kohlenstoffabscheidung dem Tonerdeträger weit überlegen ist. Aus diesem Grunde wurde für die Herstellung der dotierten Kupfer-Mangan-Kontakte in der Regel KA als Träger verwendet (und K 306 nur gelegentlich für Vergleichszwecke herangezogen), trotzdem aber der Alkalizusatz beibehalten. Das Trägermaterial stand in Kugelform mit 5 - 6 mm Durchmesser und als Granulat in der Körnung 2 - 2,5 mm zur Verfügung.

2. Die einzelnen Katalysatoren

Um die Auswirkungen der Variation des chemischen Aufbaus deutlich zu erkennen und andere Einflüsse bestmöglich zu eliminieren, erfolgte die Herstellung aller Katalysatoren in derselben Weise. Für die Kupfer-Mangan-Belegung blieben stets $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ das Ausgangsmaterial. Auch die Dotierung wurde meist mit den entsprechenden Nitraten vorgenommen. Sofern nicht anders vermerkt, waren die Salze p.a.-Ware. Die Herstellung verlief nach folgendem Schema:

Bereitstellung einer in der Wärme gesättigten Tränklösung
aus den entsprechenden Metallsalzen;
Trocknen des Trägers bei 150°C;
Zugabe des noch heißen Trägers in die heiße Tränklösung;
Kochen des Ansatzes am Rückfluß über 20 Minuten;
Entfernung der Restlösung;
Trocknung des getränkten Materials;
Pyrolyse der Metallsalze durch fünfstündiges Erhitzen im
Umluftofen auf 500°C.

In der nachfolgenden Beschreibung der Katalysatoren ist jeweils die Zusammensetzung der Tränklösung mit den relativen Mol-Anteilen der Metalle in Bezug auf den Salzgehalt angegeben. Bei einzelnen Stichproben blieb das Verhältnis der Metalle in der Restlösung unverändert gegenüber der Ausgangslösung und stimmte mit den analytisch für den fertigen Katalysator gefundenen Werten überein. Daher wurde von der chemischen Analyse der Kontakte abgesehen. Der Wert ihres Oxidanteils ergab sich aus der Gewichtszunahme des Trägers. Die Oxide lagen, wie entsprechende Untersuchungen an einigen willkürlich herausgegriffenen Katalysatoren zeigten, in röntgenamorpher Form vor.

S D 1

140 g Mn-Nitrat	55,1 Mol-% Mn
93,5 g Cu-Nitrat	38,1 Mol-% Cu
6,95 g K -Nitrat	6,8 Mol-% K
55 ml H ₂ O	

Träger: KA-Kugeln 200 ml, 98 g
Oxide : 26 %

S D 5

140	g	Mn-Nitrat	51,2 Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	35,5 Mol-% Cu
14,6	g	K -Nitrat	13,3 Mol-% K
55	ml	H ₂ O	
Träger: KA-Kugeln 200 ml, 98 g			
Oxide : 26 %			

S D 16

140	g	Mn-Nitrat	59,1 Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	40,9 Mol-% Cu
58	ml	H ₂ O	
Träger: KA-Kugeln 200 ml, 100 g			
Oxide : 27 %			

S D 18

140	g	Mn-Nitrat	55,1 Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	38,1 Mol-% Cu
6,95	g	K -Nitrat	6,8 Mol-% K
55	ml	H ₂ O	
Träger: KA-Granulat 200 ml, 102 g			
Oxide : 29 %			

S D 18-2

Herstellung und Oxide wie S D 18.

S D 20

Nitrate und Wasser wie S D 18.

Träger: K 306 - Granulat 200 ml, 123 g			
Oxide : 23 %			

S D 19

140	g	Mn-Nitrat	55,1	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	38,1	Mol-% Cu
5,85	g	Na-Nitrat	6,8	Mol-% Na
55	ml	H ₂ O		
Träger:	KA-Granulat	200 ml, 101 g		
Oxide :	28 %			

S D 28

140	g	Mn-Nitrat	54,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	38,1	Mol-% Cu
6,16	g	K -Nitrat	6,0	Mol-% K
1,72	g	Ag-Nitrat	1,0	Mol-% Ag
60	ml	H ₂ O		
Träger:	KA-Granulat	200 ml, 101 g		
Oxide :	30 %			

S D 29

140	g	Mn-Nitrat	53,8	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	37,3	Mol-% Cu
6,16	g	K -Nitrat	5,9	Mol-% K
5,29	g	Ag-Nitrat	3,0	Mol-% Ag
65	ml	H ₂ O		
Träger:	KA-Granulat	200 ml, 102 g		
Oxide :	31 %			

S D 22

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-% Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-% K
24,4	g	Al (NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	6,05	Mol-% Al
60	ml	H ₂ O		
Träger:	KA-Granulat	200 ml, 101 g		
Oxide :	29 %			

S D 23

140	g	Mn-Nitrat	48,4	Mol-%	Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	33,6	Mol-%	Cu
7,0	g	K -Nitrat	6,0	Mol-%	K
51,9	g	Al (NO ₃) ₃ . 9 H ₂ O	12,0	Mol-%	Al
60	ml	H ₂ O			

Träger: KA-Granulat 200 ml, 101 g

Oxide : 27 %

S D 26

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-%	Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-%	Cu
5,53	g	Na-Nitrat	6,05	Mol-%	Na
24,4	g	Al (NO ₃) ₃ . 9 H ₂ O	6,05	Mol-%	Al
60	ml	H ₂ O			

Träger: KA-Granulat 200 ml, 100 g

Oxide : 28 %

S D 30

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-%	Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-%	Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-%	K
28,15	g	La (NO ₃) ₃ . 6 H ₂ O	6,05	Mol-%	La
60	ml	H ₂ O			

Träger: KA-Granulat 200 ml, 101 g

Oxide : 32 %

S D 33

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-%	Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-%	Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-%	K
11,44	g	Eu ₂ O ₃	6,05	Mol-%	Eu

Bemerkung: Eu-Oxid wurde in wenig Wasser aufgeschlämmt und anschließend in ca. 16 ml 65 %-iger HNO_3 vorsichtig gelöst. Nach Auffüllen mit Wasser auf 65 ml erfolgte die Zugabe zu den Nitraten.

Träger: KA-Granulat 200 ml, 102 g
Oxide : 32 %

S D 25

140 g	Mn-Nitrat	53,2 Mol-% Mn
93,5 g	Cu-Nitrat	36,9 Mol-% Cu
7,32 g	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$	6,6 Mol-% Na ⁺)
		3,3 Mol-% Si

⁺) Na bezogen auf Cu + Mn wie bei S D 19 !

Bemerkung: Das Na-Silikat wurde in 33 ml warmem Wasser gelöst und die Lösung rasch mit 35 ml 12,6 %-iger HNO_3 versetzt. Dieser Ansatz diente als Lösungsmittel für die Nitrate. Gelbildung war erst gegen Ende der Tränkung zu beobachten.

Träger: KA-Granulat 200 ml, 101 g
Oxide : 31 %

S D 27

140 g	Mn-Nitrat	51,9 Mol-% Mn
93,5 g	Cu-Nitrat	36,0 Mol-% Cu
6,57 g	K -Nitrat	6,05 Mol-% K
5,20 g	TiO_2	6,05 Mol-% Ti
60 ml	H_2O	

Bemerkung: 5,26 g 99 %-iges TiO_2 wurden als feinstes Pulver in 60 ml Wasser suspendiert und diese Suspension den Nitraten zugesetzt.

Träger: KA-Granulat 200 ml, 102 g
Oxide : 30 %

S D 32

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-% Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-% K
21,0	g	ZrOCl ₂	6,05	Mol-% Zr

Bemerkung: 21 g ZrOCl₂ wurden in 220 ml H₂O gelöst, anschließend erfolgte mit 200 ml 12 %-iger Ammoniaklösung in der Kälte Ausfällung von Zr-Oxidaquat. Es wurde bis zur Chlorfreiheit gewaschen und in 15 ml conc.HNO₃ aufgenommen: 130 ml Lösung. Die Zugabe der Nitrate und die anschließende Tränkung des Trägers gelang zunächst ohne Bildung von Zr-Oxid. Erst gegen Ende der Tränkung fiel ZrO₂ aus.

Träger: KA-Granulat 200 ml, 103 g

Oxide : 24 %

S D 24

140	g	Mn-Nitrat	54,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	38,1	Mol-% Cu
6,16	g	K -Nitrat	6,0	Mol-% K
5,79	g	Th (NO ₃) ₄ . 5 H ₂ O p.a.	1,0	Mol-% Th
55	ml	H ₂ O		

Träger: KA-Granulat 200 ml, 100 g

Oxide : 30 %

S D 21

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-% Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-% K
37,05	g	Th (NO ₃) ₄ . 5 H ₂ O p.a.	6,05	Mol-% Th
60	ml	H ₂ O		

Träger: KA-Granulat 200 ml, 101 g

Oxide : 30 %

S D 34

140	g	Mn-Nitrat	51,9	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	36,0	Mol-% Cu
6,57	g	K -Nitrat	6,05	Mol-% K
37,05	g	techn. Th-Nitrat (AUER-REMY) ⁺	6,05	Mol-% Th
60	ml	H ₂ O		

⁺) Das techn. Th-Nitrat enthält um ca. 1,7 % weniger Thorium als $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ p.a.

Träger: KA-Granulat 200 ml, 109 g

Oxide : 28 %

S D 35

140	g	Mn-Nitrat	46,6	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	32,3	Mol-% Cu
6,57	g	K -Nitrat	5,4	Mol-% K
109	g	techn. Th-Nitrat (AUER-REMY) ⁺	15,7	Mol-% Th
55	ml	H ₂ O		

⁺) vergl. S D 34

Träger: KA-Granulat 200 ml, 110 g

Oxide : 34 %

S D 37

140	g	Mn-Nitrat	49,1	Mol-% Mn
93,5	g	Cu-Nitrat	34,0	Mol-% Cu
6,57	g	K- Nitrat	5,7	Mol-% K
74	g	techn. Th-Nitrat (AUER-REMY) ⁺	11,2	Mol-% Th
40	ml	H ₂ O		

⁺) vergl. S D 34

Träger: KA-Granulat 200 ml, 99 g

Oxide : 34 %

S D 36

Nitrate und Wasser wie S D 37

Träger: K 306-Granulat 200 ml, 122 g

Oxide : 32 %

3. Die Messung der Aktivität

Die Aktivitätsbestimmungen erfolgten mit Hilfe der Pulsmethode.

Tabelle 7 enthält die Zusammenstellung der Ergebnisse. Die Eigenschaften der einzelnen Katalysatoren gehen aus folgenden Angaben hervor:

T_{20} , T_{50} , T_{95}	Temperaturen, für die der Umsatz $u = 20, 50, 95 \%$ ist.
T_w , u_w	Temperatur und Umsatz im Wendepunkt der Funktion $u(T)$.
m_w	Anstieg der Funktion $u(T)$ im Wendepunkt.

Durch acht bis zehn Meßpunkte im Bereich von 0 - 100 % Umsatz ließ sich die Funktion $u(T)$ eindeutig festlegen. Graphische Interpolation führte zum vollständigen u - T -Diagramm. Diesem konnten dann die obigen Kennwerte entnommen werden.

Die Daten für die CO- und Hexanverbrennung sind durch die Angaben "CO" und "CH" in der Spalte "Komponente" unterschieden. Der besseren Übersicht dient die Spalte "Kennzeichnung" mit Hinweisen auf die Dotierung und den Träger (wobei KA-Granulat als Normalfall unerwähnt bleibt).

Tabelle 7

Kataly- sator	Kennzeich- nung	Kompo- nente	T ₂₀ °C	T ₅₀ °C	T ₉₅ °C	u _w °C	T _w °C	m _w % je °C
SD 1	K; KA-Kugeln	CO CH	146 253	180 303	250 383	55 60	185 315	0,93 0,74
SD 5	K; KA-Kugeln	CO CH	166 288	204 321	298 T ₉₀ 394	55 45	210 316	0,95 0,90
SD 16	ohne Alkali; KA-Kugeln	CO CH	117 201	153 227	206 304	65 35	168 214	1,10 1,16
SD 18	K;	CO CH	90 207	120 248	158 311	70 60	134 259	1,43 0,97
SD 18-2	K	CO CH	96 207	128 248	168 311	65 60	139 259	1,37 0,97
SD 20	K; K 306 - Granulat	CO CH	108 195	136 221	178 273	60 55	143 224	1,47 1,45
SD 19	Na	CO CH	90 197	122 230	155 291	65 50	132 230	1,79 1,06
SD 28	K, Ag	CO CH	82 221	117 261	162 320	65 60	130 272	1,19 0,94
SD 29	K, Ag	CO CH	68 202	100 242	140 301	65 60	110 252	1,49 0,98
SD 22	K, Al	CO CH	79 185	108 222	145 280	65 60	119 231	1,39 1,06
SD 23	K, Al	CO CH	87 185	115 219	152 272	60 60	122 227	1,39 1,24
SD 26	Na, Al	CO CH	102 197	133 230	172 291	65 50	144 230	1,37 1,06
SD 30	K, La	CO CH	92 222	128 265	171 330	70 60	144 276	1,25 0,88
SD 33	K, Eu	CO CH	88 210	120 254	168 318	65 65	132 270	1,27 0,93
SD 25	Na, Si	CO CH	79 185	108 222	145 280	65 60	119 231	1,39 1,06
SD 27	K, Ti	CO CH	79 219	112 256	156 324	65 55	126 262	1,12 0,94
SD 32	K, Zr	CO CH	61 177	85 209	116 265	60 60	89 218	2,17 1,04
SD 24	K, Th	CO CH	59 188	84 226	122 295	60 55	90 232	1,64 0,86
SD 21	K, Th	CO CH	38 160	60 191	83 248	70 55	68 196	2,56 1,16
SD 34	K, Th(techn.)	CO CH	45 167	67 206	93 266	65 65	73 220	2,50 1,08

Tabelle 7 (Fortsetzung)

Katalysator	Kennzeichnung	Komponente	T ₂₀ °C	T ₅₀ °C	T ₉₅ °C	u _w °C	T _w °C	m _w % je °C
SD 35	K, Th(techn.)	CO	48	66	88	60	70	2,70
		CH	156	186	233	60	193	1,28
SD 37	K, Th(techn.)	CO	46	64	88	60	69	2,08
		CH	158	187	239	60	196	1,14
SD 36	K, Th(techn.); K 306-Granulat	CO	72	97	131	65	106	1,61
		CH	164	188	230	55	192	1,41

Die Beurteilung der Katalysatoren aufgrund der Angaben in Tabelle 7 liegt auf der Hand: Positiv sind niedrige Temperaturwerte und steiler Anstieg im Wendepunkt. Dagegen trägt der Umsatz im Wendepunkt nicht direkt zur Bewertung bei, er ist nur im Hinblick auf die Reaktionskinetik von Interesse.

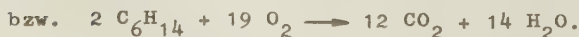
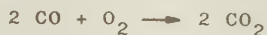
Eine Diskussion der Ergebnisse schließt sich an die reaktionskinetischen Betrachtungen an. Hier sei lediglich der Hinweis vorweggenommen, daß die Hexanverbrennung bei Temperaturen erfolgt, die gegenüber den Temperaturen des entsprechenden CO-Umsatzes generell um etwa 100 - 150°C höher liegen.

IV. Die reaktionskinetische Betrachtung und Auswertung der Messungen

Aus der Darstellung der Pulsmethode geht hervor, warum die Ergebnisse der Aktivitätsbestimmungen nach diesem Verfahren identisch mit Meßwerten sind, die man im Falle eines isothermen Reaktionsablaufs finden würde. Man darf demnach von der Vorstellung ausgehen, daß die Konzentration der oxidierbaren Komponente nach Maßgabe der Reaktionsgeschwindigkeit, der Reaktionsordnung und der Verweilzeit abnimmt. (Für die frontnahe erste Schicht des Testgaspulses ist dies effektiv zutreffend.)

1. Der Reaktionsablauf

In allgemeiner Form stellt sich der Reaktionsablauf wie folgt dar: Das Testgas strömt mit einer Volumengeschwindigkeit v_R (l/h) den Reaktor an. (Der Index "R" soll Raumbedingungen kennzeichnen.) Es enthält c_E^R Vol-% der oxidierbaren Komponente (Index "E" für die Verhältnisse vor dem Katalysator, d.h. am Eingang der Schüttung) entsprechend einer Mol-dichte n_E^R (Mol/l). Unmittelbar vor dem Katalysator hat es die Bett-Temperatur T (K) erreicht und es behält sie während des Aufenthalts in der Schüttung bei. Hinter dem Katalysator liegt die Konzentration c und die Mol-dichte n vor, nach dem Abkühlen auf T_R dann c_R bzw. n_R . Der Druck p darf, wie Messungen gezeigt haben, als konstant angesehen werden. Die Abnahme von c bzw. von n erfolgt durch die Reaktionen



Für konstante Gesamtmolzahl und gleichbleibenden Druck durchströmt jeden Querschnitt pro Zeiteinheit dieselbe Molzahl. Die Volumengeschwindigkeit des Gases ist wegen der thermischen Ausdehnung gemäß

$$\frac{v}{v_R} = \frac{T}{T_R} \quad (\text{Gl. 1})$$

temperaturabhängig.

Nachdem die Diffusion als rasch gegenüber der Reaktion am Katalysator angesehen werden kann (22), sind für die Verweilzeit der Moleküle in der Schüttung allein hydrodynamische Gesichtspunkte maßgeblich. Bei einem Leervolumen V_1 im Katalysatorbett ergibt sich dann für die Verweilzeit

$$d = \frac{V_1}{v} \quad \text{und für ihre Temperaturabhängigkeit} \quad (\text{über Gl. 1})$$

$$\frac{d(T)}{d(T_R)} = \frac{T_R}{T}$$

$$\text{bzw. } d(T) = d_R \frac{T_R}{T} \quad (\text{Gl. 2})$$

Bei nur 5 Vol-% CO bzw. 1 400 ppm Hexan fällt, wie eine Abschätzung rasch zeigt, der Einfluß der Änderung der Gesamtmolzahl durch die Oxidation nicht ins Gewicht: Die Auswirkung der chemischen Reaktion auf die Volumengeschwindigkeit und damit auf die Verweilzeit darf vernachlässigt werden. Für die Temperaturabhängigkeit der Moldichte liefert die Gasgleichung bei konstantem Druck:

$$n = n_R \frac{T_R}{T} \quad (\text{Gl. 3})$$

Der Zusammenhang zwischen Konzentration und Moldichte besteht durch

$$n = \frac{c}{100V_M} \quad (\text{Gl. 4})$$

V_M Molvolumen

Der Umsatz u (%) ist durch

$$u = \frac{100(c_E^R - c_R)}{c_E^R}$$

definiert. Mit Gl. 4 und Gl. 3 gilt dann:

$$u = \frac{100(n_E^R - n_R)}{n_E^R} = \frac{100(n_E - n)}{n_E} \quad (\text{Gl. 5})$$

Später werden noch folgende aus Gl. 5 herleitbare Beziehungen benötigt, um die unbekannte Moldichte n durch den gemessenen Umsatz u auszudrücken:

$$\frac{n_E}{n} = \frac{100}{100 - u} \quad (\text{Gl. 6})$$

$$n_E - n = \frac{n_E u}{100} \quad (\text{Gl. 7})$$

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_E} = \frac{u}{(100 - u)n_E} \quad (\text{Gl. 8})$$

2. Der Zusammenhang zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Umsatz im dynamischen System

Die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion x -ter Ordnung wird durch

$$\frac{dn}{dt} = -k n^x \quad (\text{Gl. 9})$$

beschrieben, wenn n die Moldichte einer durch die Reaktion abgebauten Komponente ist. Für die Geschwindigkeitskonstante k gibt die Arrhenius-Gleichung folgende Temperaturabhängigkeit an:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 10})$$

(k_0 Häufigkeitsfaktor, q scheinbare Aktivierungsenergie, T Temperatur in Kelvin, R Gaskonstante)

Wegen der gegenüber Luftsauerstoff geringen Konzentration von CO bzw. Hexan im Testgas war zunächst zu vermuten, daß die Oxidation nach erster Ordnung bezüglich dieser Komponenten verläuft (23). Zur Prüfung dieser Vermutung wurden daher die Beziehungen für nullte, erste und zweite Reaktionsordnung aufgestellt.

Reaktion nullter Ordnung

Für eine Reaktion nullter Ordnung hat Gl. 9 die Gestalt

$$\frac{dn}{dt} = -k$$

Integration über die gesamte Verweilzeit d , d.h. vom Eingang bis zum Ende des Katalysatorbetts, ergibt

$$n - n_E = -k(t - t_E)$$

$$\text{oder } n_E - n = k d$$

und mit Gl. 7

$$u = \frac{k d}{n_E} \cdot 100$$

Unter Verwendung der Gleichungen 10, 2 und 3 erhält man daraus

$$u = \frac{100}{n_E} k_0 d_R \exp\left(-\frac{q}{RT}\right) \quad (\text{Gl. 11})$$

d_R ist die Verweilzeit für die Katalysatortemperatur T_R .

Da Testgaszusammensetzung und -zufuhr konstant gehalten werden, sind auch d_R und n_E^R konstant. Durch Logarithmieren erhält Gl. 11 schließlich die Form

$$\log u = - \frac{q}{R} \frac{1}{T} \log e + C_1 \quad (\text{Gl. 12})$$

mit $C_1 = \text{const.}$

Falls also die Oxidation am Kontakt nach nullter Ordnung verlief, müßte die Beziehung zwischen $\log u$ und $1/T$ linear sein.

Reaktion zweiter Ordnung

Hier hat Gl. 9 die Gestalt

$$\frac{dn}{dt} = -k n^2$$

Integration führt zu

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_E} = k d \quad .$$

Durch Verwendung der Gleichungen 8, 3, 10 und 2 sowie anschließendes Logarithmieren erhält man schließlich

$$\log \frac{u}{100 - u} + 2 \log \frac{T}{T_R} = - \frac{q}{R} \frac{1}{T} \log e + C_2 \quad , \quad (\text{Gl. 13})$$

wobei $C_2 = \text{const.}$

Im Falle zweiter Ordnung für die Oxidation am Katalysator müßte demnach ein linearer Zusammenhang zwischen $\frac{1}{T}$ und

$$\log \frac{u}{100 - u} + 2 \log \frac{T}{T_R} \quad \text{bestehen.}$$

Reaktion erster Ordnung

Für die Geschwindigkeit einer chemischen Reaktion erster Ordnung gilt:

$$\frac{dn}{dt} = -k n$$

Durch Integration zwischen den Grenzen n_E und n bzw. t_E und t (d.h. über den Gasdurchgang vom Anfang bis zum Ende des Katalysatorbetts) erhält man

$$\ln n - \ln n_E = -k(t - t_E) = -k d$$

$$\ln \frac{n_E}{n} = k d .$$

Mit Gl. 6 folgt:

$$\ln \frac{100}{100 - u} = k d$$

Unter Einbeziehung der Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstante und Verweilzeit (Gl. 10 und 2) ergibt sich daraus

$$\ln \frac{100}{100 - u} = k_o d_R \frac{T_R}{T} \exp\left(-\frac{q}{RT}\right)$$

Diese Gleichung lautet nach Logarithmierung:

$$\ln \frac{T}{T_R} + \ln \ln \frac{100}{100 - u} = -\frac{q}{R} \frac{1}{T} + \ln (k_o d_R)$$

Bei Übergang zu dekadischen Logarithmen erhält man mit Hilfe der

Beziehungen $\ln x = \frac{\log x}{\log e}$ und $\ln \ln x = \frac{\log \log x - \log \log e}{\log e}$

endgültig:

$$\log \frac{T}{T_R} + \log \log \frac{100}{100 - u} = -\frac{1}{T} \frac{q}{R} \log e + \log (k_o d_R \log e)$$

(Gl. 14)

Der Ausdruck auf der linken Seite von Gleichung 14 hängt also linear von der reziproken absoluten Temperatur ab, sofern die Oxidation nach erster Ordnung bezüglich der brennbaren Komponente verläuft. Gleichung 14 stellt die Arrheniusgerade der Messung mit strömendem Reaktionsgas dar.

In allgemeiner Form lautet diese Geradengleichung:

$$Y = m \frac{1}{T} + B \quad (\text{Gl. 15})$$

$$\text{mit } m = - \frac{Q}{R} \log e$$

$$Y = \log \frac{T}{T_R} + \log \log \frac{100}{100 - u}$$

$$B = \log (k_o d_R \log e)$$

Zur graphischen Darstellung der Geraden sind aus den zusammengehörigen Umsatz-Temperatur-Wertepaaren der Aktivitätsmessungen (bzw. aus den Wertepaaren des entsprechenden u - T -Diagramms) das jeweilige Y zu berechnen und gegen $\frac{1}{T}$ aufzutragen. Der Anstieg m stimmt dann bis auf einen konstanten Faktor mit der scheinbaren Aktivierungsenergie überein. Im Ordinatenabschnitt B ist neben der Bezugs-Verweilzeit d_R im wesentlichen der Häufigkeitsfaktor k_o enthalten. d_R wird durch die Gasgeschwindigkeit und das Leervolumen V_1 des Katalysatorbetts festgelegt, stellt also einen Versuchsparameter dar. Daher führt unter übereinstimmenden Versuchsbedingungen die Bestimmung von B zu dem mit einem konstanten Summanden versehenen Logarithmus des Häufigkeitsfaktors.

3. Untersuchung der Reaktionsordnung

Am Beispiel des Katalysators SD 18 wurde überprüft, nach welcher Ordnung die Verbrennung von Kohlenmonoxid und Hexan abläuft. Der Zusammenhang zwischen Umsatz und Temperatur war durch die vorhergehenden Aktivitätsmessungen bekannt.

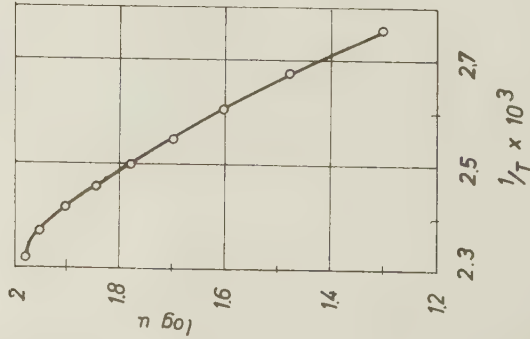
Die letzten Ausführungen zeigten, daß zwischen der reziproken Temperatur und Termen, die aus einfachen, durch die Reaktionsordnung festgelegten Verknüpfungen von Temperatur und zugehörigem Umsatz bestehen, eine lineare Beziehung existiert. (Sie ist für die nullte, erste und zweite Reaktionsordnung durch die Gleichungen 12, 14 und 13 gegeben.) Daher wurden aus neun Umsatz-Temperatur-Wertepaaren des Katalysators SD 18 die jeweiligen Terme der verschiedenen Reaktionsordnungen berechnet und graphisch gegen die reziproke Temperatur aufgetragen.

Das Ergebnis ist in den Abbildungen 7 und 8 wiedergegeben. Man erkennt eindeutig, daß sowohl für Hexan wie auch für Kohlenmonoxid die Beziehung der ersten Reaktionsordnung Gültigkeit besitzt, da nur bei deren Anwendung eine Arrhenius-Gerade entsteht. Aus diesem Einzelbefund allein konnte selbstverständlich nicht geschlossen werden, daß die Oxidation an Kontakten auf der Basis Kupfer-Mangan stets nach erster Ordnung verläuft. Erst nach Abschluß der im nächsten Abschnitt beschriebenen Auswertungen, deren Grundlage die Arrheniusgerade ist, stellte sich die Allgemeingültigkeit der Beobachtungen am SD 18 für sämtliche untersuchten Kupfer-Mangan-Kontakte heraus.

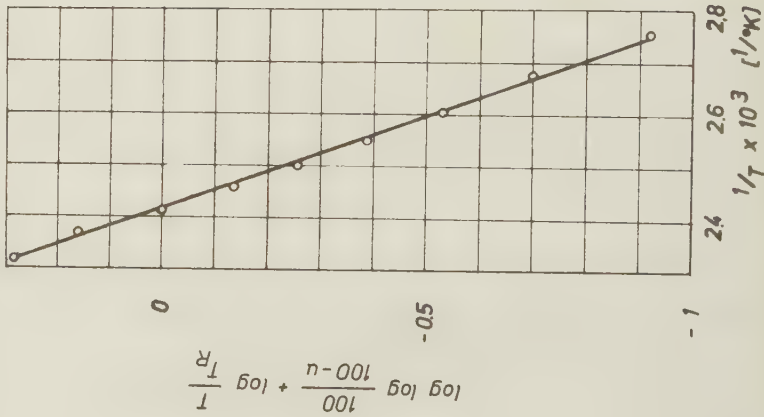
Verbrennung von CO am Katalysator SD 18

Linearität im Falle einer

Reaktion 0. Ordnung



Reaktion 1. Ordnung



Reaktion 2. Ordnung

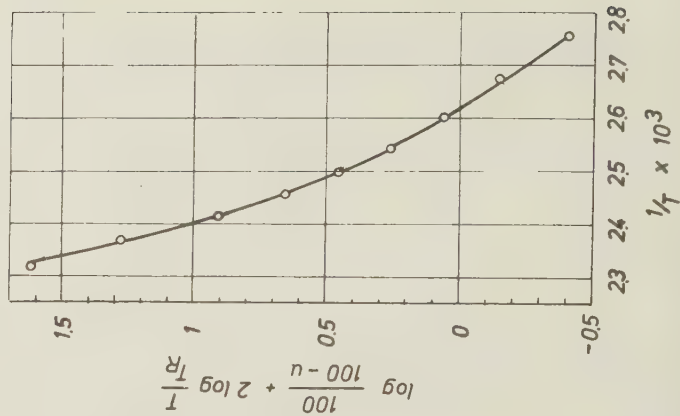


Abb. 7

Verbrennung von Hexan am Katalysator SD 18

Linearität im Falle einer

Reaktion 0. Ordnung

Reaktion 1. Ordnung

Reaktion 2. Ordnung

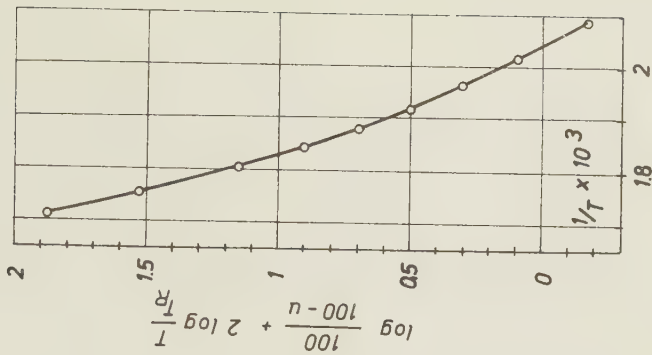
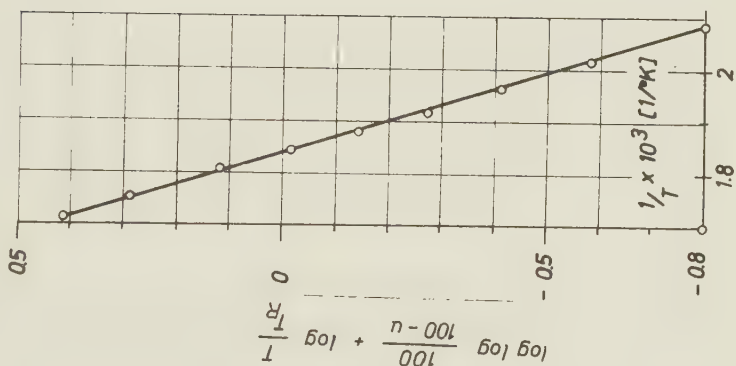
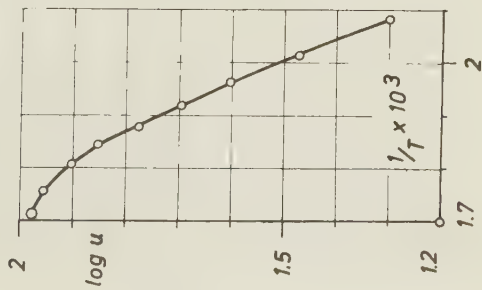


Abb. 8

Aufschlußreich waren die Beobachtungen an mehreren handelsüblichen Platinkatalysatoren (z.B. KCE 3366, KALI-CHEMIE ENGELHARD KATALYSATOREN). Während die Hexanverbrennung nach denselben Gesetzen wie im Falle der Kupfer-Mangan-Kontakte erfolgte, wurden hinsichtlich der Kohlenmonoxidoxidation erhebliche Abweichungen festgestellt.

Ohne explizite Darstellung sei vorausgeschickt, daß die Umsatz-Temperatur-Diagramme für jede Reaktionsordnung durch das Zusammenwirken von Lage, Steilheit und Krümmung ein charakteristisches Aussehen besitzen. Abbildung 6 zeigte das typische Bild für die erste Reaktionsordnung. Die Gleichungen 12, 13 und 14 können als analytische Darstellungen des funktionalen Zusammenhangs zwischen Umsatz und Temperatur verstanden werden. Durch Betrachtung von erster und zweiter Ableitung, Wendepunkt, Wendetangente und Krümmung lassen sich typische Merkmale herausarbeiten.

Infolge der Schulung durch die Beobachtung zahlreicher Umsatz-Temperatur-Diagramme mit erster Reaktionsordnung fiel sofort die Andersartigkeit des Bildes für die CO-Oxidation an Platin auf: Nach zunächst undeutlichem und schleppendem Einsatz nahm die Verbrennung in einem relativ kleinen Temperaturintervall rasch zu, um dann fast sprungartig nahezu vollständige Oxidation zu erreichen. Es war kaum möglich, Meßpunkte in den Bereich zwischen 50 und 90 % Umsatz zu legen. Bei Berechnung der Y-Terme (vergl. Gleichung 15) für die einzelnen Punkte der Aktivitätsmessungen und Auftragung gegen die reziproke Temperatur wurde dann auch ein deutlich nicht-linearer Zusammenhang beobachtet.

Die Abweichung von der ersten Reaktionsordnung war nicht überraschend. Schon seit langem gilt die CO-Verbrennung an Edelmetallen als Beispiel eines Reaktionsverlaufs mit autokatalytischem Charakter (24). So stellte SCHWAB (25) an Palladium eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch das Kohlenmonoxid selbst fest. Er begründet dies mit der starken chemisorptiven Bindung des CO am Edelmetall.

4. Bestimmung der reaktionskinetischen Parameter

Aus den Aktivitätsbestimmungen an den Kupfer-Mangan-Kontakten ging der Einfluß verschiedener Dotierungen auf die Verbrennungsaktivität hervor (vergl. hierzu Tabelle 7). Die Art der Auswirkungen sollte nun durch Betrachtung von Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie verdeutlicht werden.

Der Weg zur Bestimmung dieser Größen ist auf Seite 68 vorgezeichnet: Sofern der Term $Y = \log \frac{T}{T_R} + \log \log \frac{100}{100 - u}$ gemäß Gleichung 15 linear von $\frac{1}{T}$ abhängt, enthält der Anstieg m die Aktivierungsenergie in der Form $m = - \frac{q}{R} \log e$. Der Ordinatenabschnitt B hängt mit dem Häufigkeitsfaktor gemäß $B = \log (k_o d_R \log e)$ zusammen.

In der praktischen Durchführung der Bestimmungen wurde zunächst die durch Gleichung 15 beschriebene Gerade graphisch dargestellt, ihr Anstieg m gemessen und die Aktivierungsenergie berechnet. B ergab sich aus der Division des Betrags von m durch diejenige

(der graphischen Darstellung entnommene) Temperatur T_0 , für die Y zu null wurde ($0 = Y(T_0) = m \frac{1}{T_0} + B$). Tabelle 8 enthält die Zusammenstellung der gefundenen Werte.

Tabelle 8 ($\Delta q = q - q_{18}$, $\Delta B = B - B_{18}$)

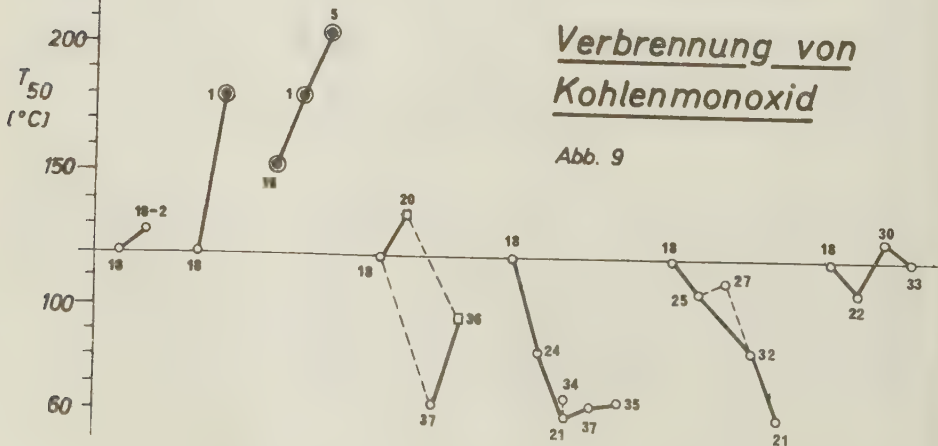
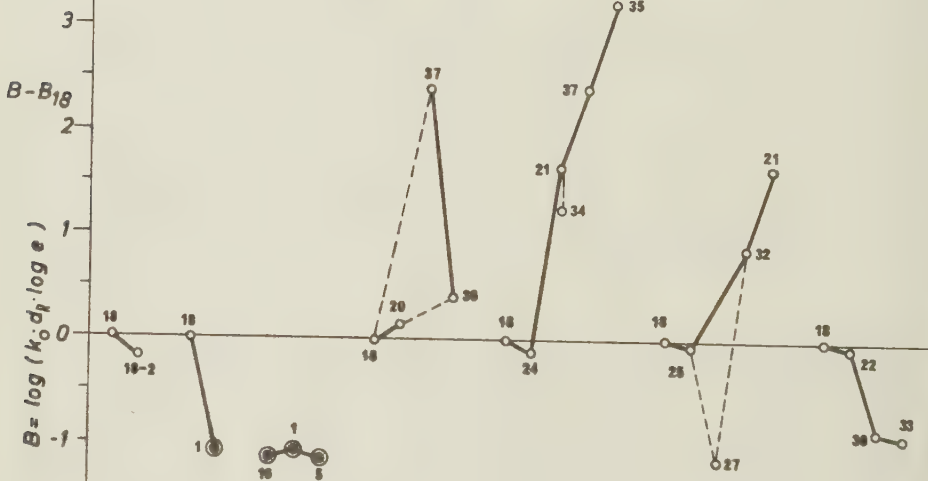
Katalysator	Kennzeichnung	Komponente	q kcal/mol	B	Δq kcal/mol	ΔB	T_{50} °C
SD 1	K;KA-Kugeln	CO	12,6	5,73	-0,3	-1,08	180
		CH	15,0	5,47	-0,1	-0,61	303
SD 5	K;KA-Kugeln	CO	13,1	5,66	+0,2	-1,15	204
		CH	19,7	6,98	+4,6	+0,90	321
SD 16	ohne Alkali; KA-Kugeln	CO	11,7	5,67	-1,2	-1,14	153
		CH	12,4	5,12	-2,7	-0,95	227
SD 18	K	CO	12,9	6,81	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$	120
		CH	15,1	6,07	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$	248
SD 18-2	K	CO	12,8	6,63	-0,1	-0,18	128
		CH	15,1	6,07	$\pm 0,0$	$\pm 0,00$	248
SD 20	K;K 306- Granulat	CO	13,7	6,95	+0,8	+0,14	136
		CH	20,8	8,89	+5,7	+2,82	221
SD 19	Na	CO	13,7	7,29	+0,8	+0,48	122
		CH	15,8	6,57	+0,7	+0,50	230
SD 28	K, Ag	CO	10,9	5,70	-2,0	-1,10	117
		CH	16,4	6,47	+1,3	+0,40	261
SD 29	K, Ag	CO	11,1	6,12	-1,8	-0,69	100
		CH	15,3	6,24	+0,2	+0,15	242
SD 22	K, Al	CO	12,5	6,75	-0,4	-0,05	108
		CH	14,8	6,25	-0,3	+0,18	222
SD 23	K, Al	CO	13,0	6,96	+0,1	+0,16	115
		CH	16,9	7,22	+1,8	+1,15	219
SD 26	Na, Al	CO	13,5	6,92	+0,6	+0,11	133
		CH	15,8	6,57	+0,7	+0,50	230
SD 30	K, La	CO	11,6	5,97	-1,3	-0,84	128
		CH	15,3	5,99	+0,2	-0,08	265
SD 33	K, Eu	CO	11,3	5,91	-1,6	-0,90	120
		CH	14,7	5,86	-0,4	-0,21	254
SD 25	Na, Si	CO	12,5	6,75	-0,4	-0,05	108
		CH	14,8	6,25	-0,3	+0,18	222
SD 27	K, Ti	CO	10,7	5,67	-2,2	-1,13	112
		CH	15,6	6,18	+0,5	+0,11	256

Tabelle 8 (Fortsetzung)

Katalysator	Kennzeichnung	Komponente	q kcal/mol	B	Δq kcal/mol	ΔB	T ₅₀ °C
SD 32	K, Zr	CO	13,2	7,67	+0,3	+0,87	85
		CH	15,2	6,60	+0,1	+0,53	209
SD 24	K, Th	CO	11,6	6,69	-1,3	-0,12	84
		CH	14,5	6,03	-0,6	-0,04	226
SD 21	K, Th	CO	13,5	8,46	+0,6	+1,65	60
		CH	14,0	6,28	-1,1	+0,21	191
SD 35	K, Th(techn.)	CO	16,2	10,02	+3,3	+3,21	66
		CH	15,9	7,26	+0,8	+1,19	186
SD 34	K, Th(techn.)	CO	13,1	8,04	+0,2	+1,23	67
		CH	13,6	5,93	-1,5	-0,14	206
SD 37	K, Th(techn.)	CO	14,9	9,19	+0,2	+2,39	64
		CH	15,4	6,99	+0,3	+0,92	187
SD 36	K, Th(techn.) K 306-Granulat	CO	12,9	7,23	+0,0	+0,42	97
		CH	19,1	8,70	+4,9	+2,63	188

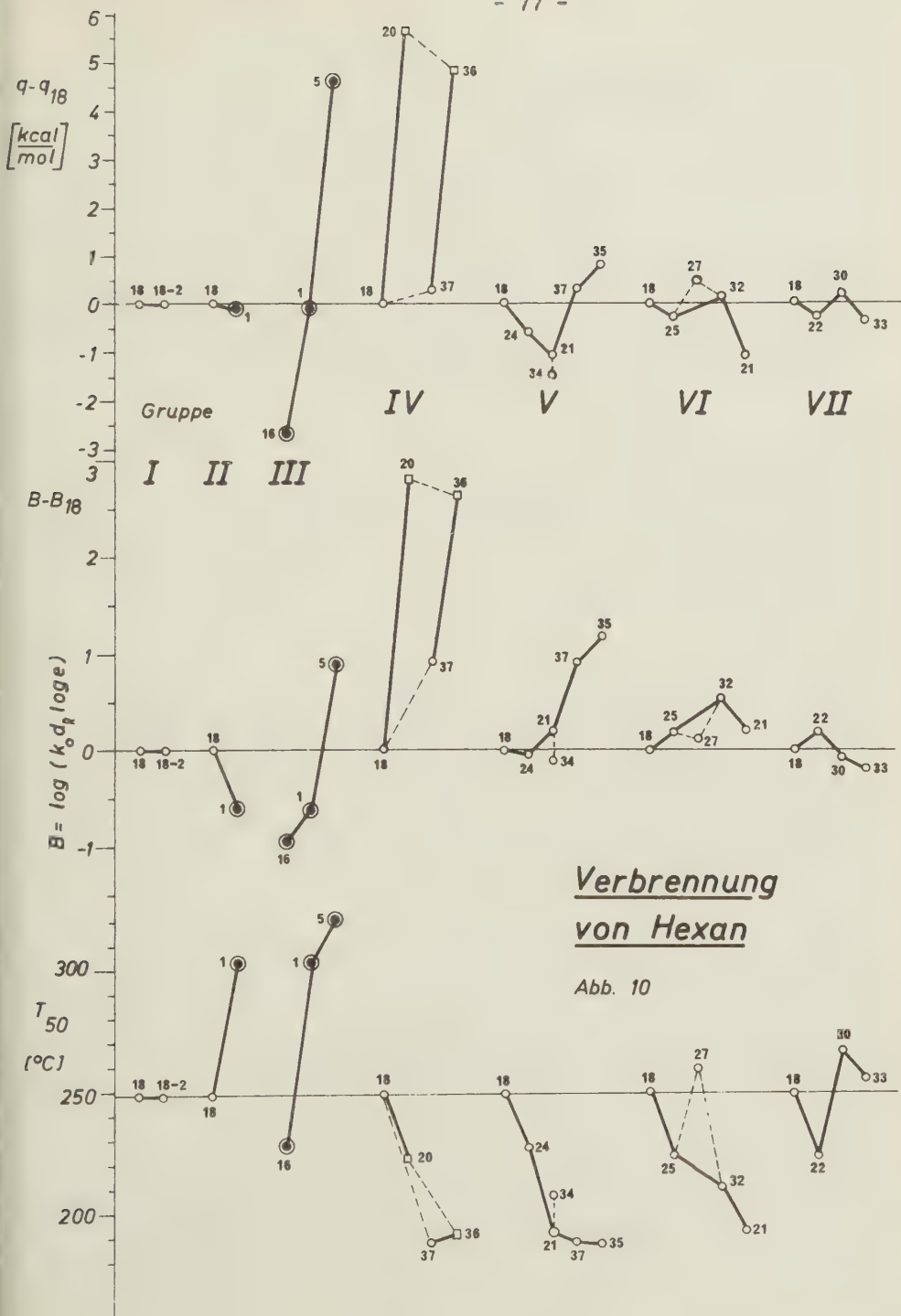
Nachdem der Katalysator SD 18 quasi als Ausgangsmaterial für die verschiedenen Dotierungen anzusehen war, schien es zweckmäßig, zusätzlich die Abweichung der Parameter q und B von den Werten q_{18} und B_{18} dieses Katalysators anzugeben. Zu Vergleichszwecken wurde als Anhaltspunkt für die Verbrennungsaktivität der Katalysatoren die Temperatur des halben Umsatzes (T_{50}) mit hinzugezogen. Wie bei Tabelle 7 erfolgen in zwei Spalten Hinweise auf die Art der Dotierung, den Träger und die verbrannte Gaskomponente.

Die Abbildungen 9 und 10 bringen eine graphische Darstellung systematischer Zusammenhänge. Zu diesem Zweck sind jeweils Katalysatoren (durch die Laufnummer ihrer Gesamtbezeichnung unterschieden) entsprechend innerer Beziehungen zu Gruppen zusammengefaßt.



Verbrennung von Kohlenmonoxid

Abb. 9



V. Diskussion der Ergebnisse

Bei Betrachtung der Abbildungen 9 und 10 fällt zunächst auf, daß die Kurvenzüge von Δq und ΔB häufig gleiche Tendenz aufweisen, d.h. daß in der Regel die Änderung der Aktivierungsenergie dem Einfluß des Häufigkeitsfaktors entgegenwirkt und umgekehrt. Diese Erscheinung, als Kompensationseffekt bekannt, sorgt allgemein dafür, daß "die katalytischen Bäume nicht in den Himmel wachsen" (26).

Die Katalysatorgruppe I in obigen Abbildungen besteht aus zwei an verschiedenen Tagen identisch hergestellten Mustern des Bezugskatalysators SD 18. Abweichungen in den Eigenschaften sind gegeben, aber nur in sehr geringem Maße.

Die zwei Kontakte der Gruppe II stimmen bis auf die Körnung des verwendeten Trägermaterials überein. Man erkennt, daß bei praktisch gleicher Aktivierungsenergie der kugelförmige Katalysator wegen seines kleineren Häufigkeitsfaktors dem feineren Granulat in der Aktivität weit unterlegen ist.

In der Gruppe III steigt, beginnend mit dem alkalifreien SD 16, die Kaliumdotierung über den SD 1 mit den häufig zugesetzten 6 Mol-% bis zum SD 5 mit doppeltem Kaliumgehalt. Die Hexanverbrennung verschlechtert sich in dieser Reihenfolge durch den vom wachsenden Häufigkeitsfaktor nur teilweise kompensierten rapiden Anstieg der Aktivierungsenergie ganz beträchtlich. Auch die CO-Verbrennung sinkt durch eine zwar geringere, aber von konstantem Häufigkeitsfaktor begleitete Zunahme der Aktivierungsenergie stark ab.

Gruppe IV demonstriert, wie durch Variation des Trägers unterschiedliche Verhältnisse auftreten. Im Falle der Hexanverbrennung steigen bei Übergang vom Kieselsäure- zum Tonerdeträger sowohl für den Bezugskontakt wie auch für die thoriumdotierte Modifikation Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor beträchtlich an. Dabei bleibt die Aktivität des dotierten Katalysators praktisch unverändert, die des undotierten Bezugskontakts nimmt zu. Hinsichtlich der CO-Verbrennung wirkt sich der Wechsel zum Tonerdeträger für beide Katalysatoren nachteilig aus. Vom Standpunkt der Verbrennungsaktivität bezüglich der Kohlenwasserstoffe erscheint also der Tonerdeträger ein wenig günstiger, weist aber gewisse Nachteile bei der CO-Oxidation auf.

Sehr interessante Beobachtungen sind bei Dotierungsversuchen mit Thorium zu machen. Die in Gruppe V gewählte Reihenfolge richtet sich nach steigendem Thoriumanteil in der Oxidbelegung. Die stärksten Effekte stellen sich für die CO-Verbrennung ein. Während geringe Thoriumzusätze bevorzugt die Aktivierungsenergie erniedrigen, steigt bei erhöhter Dosierung der Häufigkeitsfaktor rasch an. In der Nähe von 6 Mol-% erreicht man den Endwert der Aktivitätssteigerung. Die Aktivierungsenergie der Hexanverbrennung bleibt auch noch bei höherem Thoriumgehalt erniedrigt, sie steigt erst bei Zusätzen von mehr als 10 Mol-%. Dafür nimmt der Häufigkeitsfaktor nicht in dem starken Maße zu wie für das Kohlenmonoxid. Auch die Verbrennungsaktivität für Hexan nähert sich bei etwa 6 Mol-% ihrem Endwert.

Die Aktivitätssteigerung ist erstaunlich: Durch Dotierung des Bezugskatalysators mit 6 Mol-% Thorium erhöht sich der Umsatz von Hexan unter den beschriebenen Versuchsbedingungen bei 248°C von

50 auf 95 %. Die CO-Verbrennung steigt bei 90°C von 22 auf über 95 %. Schon bei Raumtemperatur ist die beginnende CO-Oxidation nicht zu übersehen.

In der Gruppe VI sind Katalysatoren zusammengestellt, die gegenüber dem Ausgangskontakt einen zusätzlichen Gehalt an vierwertigen Ionen mit steigender Ordnungszahl aufweisen. Der systematische Gang von Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor erinnert insbesondere im Falle der CO-Verbrennung an die Bilder für steigende Dotierung mit Thorium, sofern man den titanhaltigen Katalysator ausklammert. Seine Werte passen teilweise schlecht in den stetigen Verlauf. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß das Titan im Gegensatz zu den anderen Dotierungen zu keinem Zeitpunkt der Herstellung des SD 27 gemeinsam mit Kupfer und Mangan in Lösung vorlag.

Man beobachtet mit zunehmendem Atomradius wachsende Aktivitätssteigerung. Zirkonium läßt bereits beachtliche Promotorwirkung erkennen.

Das Verhalten der mit dreiwertigen Ionen dotierten Katalysatoren, dargestellt in der Gruppe VII, zeigt keinen systematischen Zusammenhang mit der Ordnungszahl. Zwar besitzen für die CO-Verbrennung Aktivierungsenergie und Häufigkeitsfaktor eine einheitliche Tendenz, jedoch streut die Verbrennungsaktivität ziemlich willkürlich. Bemerkenswert erscheint allenfalls die positive Auswirkung einer Dotierung mit Aluminium.

Nicht aufgenommen in die graphische Darstellung ist der vergebliche Versuch, durch Erhöhung der Aluminiumdotierung den günstigen Effekt

zu verstärken. Auch der Austausch von Kalium gegen Natrium (eine Maßnahme zur Verbesserung der Hexanverbrennung) bei gleichzeitigem Zusatz von Aluminium bringt keinen Erfolg. Schließlich sei noch die Dotierung des Kupfer-Mangan-Kontakts mit Silber erwähnt, einem für Oxidationsreaktionen nützlichen Promotor, der hier ebenfalls versagt.

Aus dem starken Anstieg der Aktivierungsenergie für die Oxidation von Hexan durch p-Dotierung mit Kalium kann man schließen, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der Chemisorption von Sauerstoff besteht. Bekanntlich ist Sauerstoff ein Akzeptor (18), dessen Aktivierung auf seiner Wechselwirkung mit den beweglichen Elektronen des Katalysators beruht. Daraus erklärt sich auch die Reduzierung der Aktivierungsenergie bei n-Dotierung mit Kationen der vierten Gruppe. Die Beobachtungen an den Kontakten mit abgestuftem Thoriumgehalt zeigen jedoch, daß ab einer gewissen Konzentration ein die Aktivierungsenergie, aber auch gleichzeitig den Häufigkeitsfaktor erhöhender Effekt, wahrscheinlich eine Strukturänderung, die Oberhand gewinnt. In abgeschwächter Form treten dieselben Erscheinungen bei der Oxidation von Kohlenmonoxid auf: p-Dotierung mit Kalium bewirkt in geringerem Maße eine Zunahme der Aktivierungsenergie. Ihr Minimum im Falle steigender n-Dotierung wird schon bei niedrigerem Thoriumgehalt durchlaufen. Es ist zu vermuten, daß hier die Donatoreigenschaften des Kohlenmonoxid eine Rolle spielen, sofern sie mit dem Akzeptorcharakter des Sauerstoffs in Konkurrenz treten.

Die Promotorwirkung höherer Thoriumzugaben beruht allein auf dem Anstieg des Häufigkeitsfaktors, der sogar das Anwachsen der Akti-

vierungsenergie überzukompensieren vermag. Wahrscheinlich kommt hier die Existenz der Poren mit Durchmessern von nur wenigen Ångström in pyrolytisch hergestelltem Thoriumdioxid zum Tragen (27).

Zur Stützung, eventuell auch zur Korrektur dieser Vorstellungen wären eingehendere Untersuchungen vonnöten. Sie hätten im Falle der vorliegenden Arbeit den Rahmen der Aufgabenstellung verlassen.

Aus der Sicht einer praktischen Anwendung für die Abgasnachverbrennung versprechen die Modifikationen des Kupfer-Mangan-Kontakts Erfolg, die durch Dotieren mit Kationen der vierten Gruppe entstehen. Verwendung von Zirkonium und insbesondere von Thorium liefert Kontakte mit ausgezeichneter Aktivität. Ein besonders interessanter Aspekt, vor allem im Hinblick auf die Abgasprüfung durch kurzzeitige, mit Kaltstart beginnende Motortests, ist das Anspringen der Nachverbrennung bei Temperaturen von weniger als 100°C . Die Eignung von Thorium als Promotor ist, wie der Einsatz preiswerter technischer Nitrate beweist, nicht an den hohen Reinheitsgrad der p.a.-Ware gebunden. Allerdings hat sich in Temperversuchen abgezeichnet, daß die Wirksamkeit bei sehr niedriger Temperatur durch höhere Empfindlichkeit erkaufte wird. Röntgenuntersuchungen zeigen, daß es bei höherer Temperatur im Laufe der Zeit zur Ausbildung einer neuen Oxidphase kommt, die insbesondere die hohe Aktivität bei niedriger Temperatur nicht mehr besitzt. Daher sollte eine verbesserte Hitzebeständigkeit angestrebt werden.

D. Z u s a m m e n f a s s u n g

Ziel der Untersuchungen war die Verbesserung der Verbrennungsaktivität eines Metalloxid-Trägerkatalysators durch Modifikation seines chemischen Aufbaus. Als Weg bot sich die Verstärkung der Sauerstoffaktivierung mit Hilfe einer n-Dotierung an.

Für die vergleichende Untersuchung der verschiedenen Katalysatormodifikationen wurde ein Meßverfahren entwickelt, das unter praxisnaher Zusammensetzung der kohlenmonoxid- und hexanhaltigen Modellgase den Einfluß der unvermeidlichen Überhitzung des Katalysators während der Messung eliminierte und zu reproduzierbaren Werten führte. Durch Verwertung der Arrheniusgleichung für chemische Reaktionen bei strömendem Gas ließen sich Beziehungen herleiten, deren Anwendung auf die Ergebnisse der Aktivitätsmessungen die Bestimmung der Reaktionsordnung, der scheinbaren Aktivierungsenergie und des Häufigkeitsfaktors erlaubte.

Als n-dotierende Zusätze boten sich Elemente der dritten und vierten Gruppe des Periodensystems an. Während mit dreiwertigen Ionen keine nennenswerten Effekte zu beobachten waren, erbrachten Elemente der vierten Gruppe eine mit steigendem Atomradius wachsende Verbrennungsaktivität. Zirkonium und insbesondere Thorium entwickelten sehr wirkungsvolle Promotoreigenschaften. So wurde mit einem Zusatz von sechs Molprozent Thorium die Ansprechschwelle des Katalysators für die Oxidation von Kohlenmonoxid bis auf Raumtemperatur gesenkt und die Kohlenwasserstoffverbrennung erheblich gesteigert. Damit waren sehr gute Voraussetzungen für den Einsatz als Abgas-Nachver-

brennungskatalysator gegeben.

Abgestufte Dotierungen mit Thorium ließen einen systematischen Gang der scheinbaren Aktivierungsenergie erkennen. Unter Einbeziehung der Beobachtungen an p-dotierten Modifikationen konnte ein Zusammenhang mit den Vorstellungen über die Wechselwirkung zwischen den Elektronen des Katalysators und der reagierenden Gase hergestellt werden.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- (1) G. B. Morgan, G. Ozolins, E. C. Tabor
Science Vol 170, 289 (1970)
- (2) "Physics Today", p. 43 (December 1970)
- (3) K. H. Becker
Vortrag anlässlich der Dechema-Jahrestagung 1971,
Frankfurt (Main)
- (4) H. Luther, K. Löhner, H. Müller, W. Zander
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 18, 964 (1965)
- (5) B. Mücke
Dissertation Universität München, 1963
- (6) K. H. Becker
Chemie in unserer Zeit 5, Nr. 1, 9 (1971)
- (7) K. Becker
Umwelt 2, 33 (1971)
- (8) H. Schütz
Hartmann & Braun Meßwerte-Einzelbericht CG/L 3340-2
- (9) H. Luther, H. Ihrig, H. Lies
Bergbauwissenschaften 10, 262 (1963)
- (10) H. Engelhardt, W. Schaefer
Vortrag anlässlich der Dechema-Jahrestagung 1971
Frankfurt (Main)

- (11) H. Becker
VDI-Nachrichten 25, Nr. 31, 7 (1971)
- (12) K. Obländer, D. Kräft
ATZ 71, 117 (1969)
- (13) M. Krügel, H. Weber
Zeitschr. Techn. Überwachung 8, Nr. 5, 171 (1967)
- (14) Federal Register, Vol. 35, No 219, Pt. II, 17288/313
Tuesday, November 10, 1970 - Washington, D. C.
- (15) D. Kräft
Dechema-Monographien Bd. 64, Verlag Chemie GmbH.,
Weinheim (Bergstraße) 1970, S. 103
- (16) H. D. Jorissen
VDI-Nachrichten 25, Nr. 31, 1 (1971)
- (17) J. Abthoff, H. Luther
ATZ 71, 124 (1969)
- (18) G.-M. Schwab
Festkörperprobleme Bd. I, Verlag Friedr. Vieweg
& Sohn, Braunschweig, S. 188
- (19) H. König
Chemiker-Ztg./Chem. Apparatur 82, 45 (1965)
- (20) E. Wicke
Chemie-Ing.-Techn. 37, 901 (1965)
- (21) O. Klüsener, R. Fischer
Chemie-Ing.-Techn. 37, 1141 (1965)

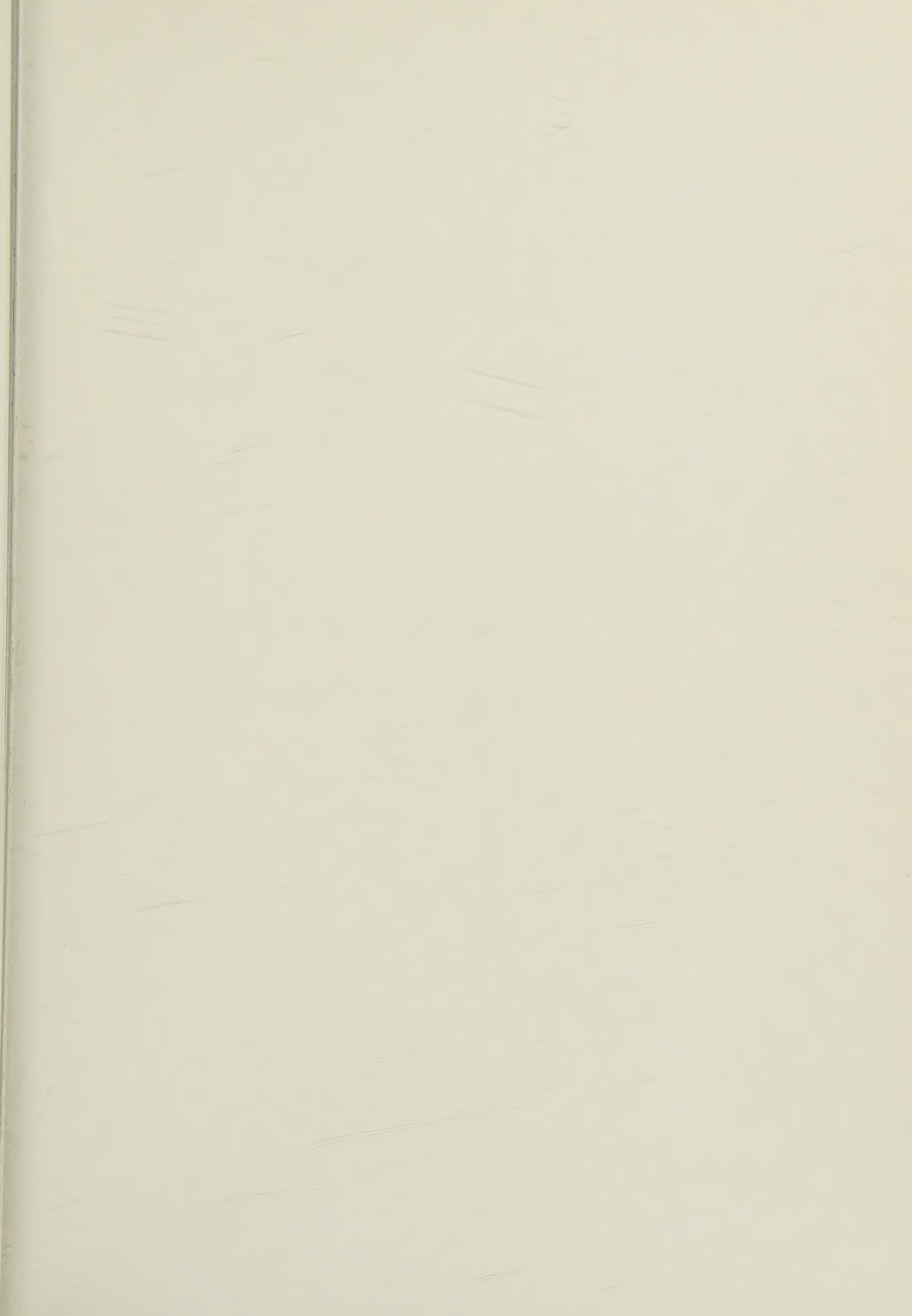
- (22) G.-M. Schwab, H. Noller, J. Block
Handbuch der Katalyse Bd. V, Springer-Verlag Wien 1957,
S. 169
- (23) W. Brötz
Grundriß der chemischen Reaktionstechnik,
Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstraße 1958, S. 298
- (24) E. Wicke
Chemie-Ing.-Techn. 37, 897 (1965)
- (25) G.-M. Schwab
Festkörperprobleme Bd. I, Verlag Friedr. Vieweg
& Sohn, Braunschweig, S. 191
- (26) G.-M. Schwab, H. Noller, J. Block
Handbuch der Katalyse Bd. V, Springer-Verlag Wien 1957,
S. 203
- (27) H. Jeziorowski
Diplomarbeit Universität München 1969

L e b e n s l a u f

Am 20. April 1939 wurde ich als viertes Kind des technischen Angestellten Johann Donga und seiner Ehefrau Broni, geborene Tront, in Rydułtau, Oberschlesien, geboren.

Nach der Vertreibung im März 1945 besuchte ich von 1945 bis 1949 die Volksschule in Gündlkofen bei Landshut und trat 1949 in die Oberrealschule Landshut ein, die mir 1958 das Reifezeugnis erteilte. Im Wintersemester 1958 begann ich an der Ludwig-Maximilians-Universität in München das Studium der Geophysik, legte 1961 die Diplom-Vorprüfung ab, setzte mein Studium an dieser Universität auf dem Gebiet der Physik fort und unterzog mich 1965 der Diplom-Hauptprüfung.

Von Oktober 1965 bis Dezember 1969 führte ich unter Leitung von Prof. Dr. Dres. h. c. G.-M. Schwab am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit durch. Aus finanziellen Gründen wurde zunächst die Ausarbeitung der Dissertation zugunsten einer Anstellung bei der Süd-Chemie A.G., München, zurückgestellt.



CHAPTER IV

The first of the three main parts of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day.

The second part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day. The third part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day. The fourth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day.

The fifth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day. The sixth part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day. The seventh part of the book is devoted to a study of the history of the English language from the time of its first appearance in the form of a dialect in the north of England to the present day.

